

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté des sciences appliquées

Département de génie chimique

SYNTHÈSE ET DÉPOSITION PAR PLASMA H.F. DE POUDRES Al-Ni-Mo

Mémoire de maîtrise es sciences appliquées

Spécialité: génie chimique

Frédéric BÉRUBÉ

Sherbrooke (Québec), CANADA

Février 1997

RÉSUMÉ

Lors de l'électrolyse, il est primordial de réduire au minimum les phénomènes de surtension aux électrodes et d'augmenter également leur durée de vie. Plusieurs critères font en sorte que le nickel de Raney dopé au molybdène représente un matériau très intéressant pour la fabrication des revêtements des cathodes utilisées pour faire l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. Ce projet de maîtrise a donc permis d'optimiser la composition de chacun des éléments (Al, Ni, Mo) du revêtement de la cathode pour obtenir les phases favorables qui améliorent l'activité électrochimique de celle-ci. Pour faire cette optimisation, une technique de fabrication de poudre alliée simple et flexible a été développée. Cette technique produit premièrement des particules agglomérées par un processus dit d'agglomération mécanique. Ensuite, les poudres sont synthétisées par plasma H.F. pour obtenir une poudre alliée contenant des composés intermétalliques. Cette synthèse sphéroïdise et densifie les poudres. De plus, des essais de déposition par plasma H.F. ont aussi été faits pour obtenir les revêtements des cathodes.

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le Prof. J. Jurewicz pour son aide constante tout au long de ce travail ainsi que le Prof. F. Gitzhofer pour ses précieux conseils. Aussi, j'ajoute à ces personnes le Prof. A. Lasia, M. Y. Grégoire et les autres membres du personnel du CRTP dont, entre autres, M. S. Gagnon pour son aide cruciale.

Je tiens aussi à remercier le fond FCAR efficacité énergétique pour son support financier.

De plus, je m'en voudrais de ne pas remercier et saluer mes collègues qui ont contribué à maintenir un climat de travail agréable et plaisant.

Enfin, je tiens à remercier mon épouse Geneviève pour son soutien ainsi que mes parents.

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	1
2. PRINCIPES THÉORIQUES.....	5
2.1 Méthodes de fabrication de l'hydrogène.....	5
2.1.1 Décomposition thermique.....	5
2.1.2 Cycles thermochimiques.....	6
2.1.3 Électrolyse.....	6
2.1.4 Photolyse.....	7
2.1.5 Magnétohydrolyse.....	8
2.2 Matériaux constituant les cathodes des électrolyseurs.....	9
2.2.1 Propriétés d'électrocatalyseurs.....	9
2.2.2 Structure de type Ni-Raney.....	10
2.2.3 Dopage du nickel Raney.....	13
2.2.4 Phases intermétalliques.....	16
2.3 Méthodes de fabrication des revêtements de type Raney....	22
2.3.1 Laminage à froid.....	22
2.3.2 Dépôt par plasma.....	22
2.3.3 Revêtement dans un bain métallique fondu.....	23
2.3.4 Électrodépôt.....	23
3. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES, RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	26
3.1 Méthodes de caractérisation utilisées.....	26
3.1.1 Échantillonnages des poudres.....	26
3.1.2 Diffraction des rayons X.....	28
3.1.3 Microscopie à balayage.....	29
3.1.4 Analyses élémentaires.....	31
3.2 Agglomération mécanique.....	31
3.2.1 Description de la méthode.....	31
3.2.2 Établissement des paramètres d'agglomération mécanique..	32
3.2.3 Résultats.....	38

3.3 Synthèse de l'alliage.....	41
3.3.1 Synthèse de l'alliage C à l'équilibre.....	41
3.3.2 Synthèse par plasma H.F. de la poudre agglomérée.....	45
 3.4. Optimisation de la composition.....	58
3.4.1 Choix d'une méthode statistique.....	58
3.4.2 Choix des compositions.....	60
3.4.3 Résultats et analyses de l'optimisation statistique.....	63
 3.5 Dépôt par plasma.....	71
3.5.1 Principe.....	71
3.5.2 Montage expérimental et essais de dépôt.....	74
3.5.3 Résultats.....	77
 CONCLUSION.....	81
 BIBLIOGRAPHIE.....	84
 ANNEXE.....	88

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1:	Procédure de fabrication du nickel de Raney.....	11
Figure 2.2:	Schéma d'un revêtement de nickel de Raney.....	11
Figure 2.3:	Échelle d'électrocatalyseurs de nickel.....	13
Figure 2.4:	Système Al-Ni.....	16
Figure 2.5:	Coupe isotherme du système Al-Ni-Mo à 800°C.....	19
Figure 2.6:	Coupe isotherme du système Al-Ni-Mo à 950°C.....	19
Figure 3.1:	Appareil utilisé pour la prise d'échantillonnage des poudres...	27
Figure 3.2:	Photographies prises au MEB en électrons secondaires des poudres utilisées pour l'agglomération mécanique.....	36
Figure 3.3:	Schéma de l'agglomération mécanique pour l'alliage C.....	38
Figure 3.4:	Particules agglomérées (MEB électrons secondaires).....	39
Figure 3.5:	Particules agglomérées: (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés.....	39
Figure 3.6:	Schéma du four à induction utilisé.....	41
Figure 3.7:	Spectre de diffraction des rayons-X de l'échantillon Al-Ni-Mo fritté.....	42
Figure 3.8:	Photo en électrons rétrodiffusés de l'échantillon fritté.....	43
Figure 3.9:	Installation pour déposition par plasma inductif.....	46
Figure 3.10:	Torche à plasma inductif.....	47
Figure 3.11:	Schéma du montage expérimental.....	49
Figure 3.12:	Spectres de diffraction des rayons-X des poudres synthétisées à deux niveaux de puissance.....	50
Figure 3.13:	Analyse élémentaire de la poudre alliée (alliage C).....	52
Figure 3.14:	Analyse élémentaire d'une poudre alliée (alliage C) obtenue à partir d'un nickel de diamètre moyen de 53 μm	54
Figure 3.15:	Photo prise au MEB en électrons secondaires montrant une vue générale de particules de poudres d'alliage C synthétisées.	55
Figure 3.16:	Photo prise au MEB en électrons secondaires montrant une particule de poudres d'alliage C synthétisées.....	55
Figure 3.17:	Spectre de diffraction des rayons de l'alliage C synthétisé....	56
Figure 3.18:	Photo prise au MEB en électrons rétrodiffusés d'une particule d'alliage C.....	57

Figure 3.19: Diagramme des compositions choisies.....	61
Figure 3.20: Tracé de la surface de réponse pour la surtension.....	64
Figure 3.21: Tracé de la surface de réponse $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}$	67
Figure 3.22: Tracé de la surface de réponse $\text{Mo}_2\text{NiAl}_5/\text{Al}$	67
Figure 3.23: Granulométrie des alliages.....	70
Figure 3.24: Vue schématique de la projection par plasma H.F.....	71
Figure 3.25: Écrasement d'une particule lors de la déposition.....	73
Figure 3.26: Schéma d'un revêtement projeté par plasma.....	74
Figure 3.27: Provenance des poudres projetées.....	76
Figure 3.28: Spectres de diffraction-X pour les dépôts: (a) à partir de la poudre agglomérée et (b) à partir de la poudre agglomérée et synthétisée.....	78
Figure 3.29: Morphologie du dépôt produit à partir de la poudre agglomérée.	79
Figure 3.30: Morphologie du dépôt produit à partir de la poudre agglomérée et synthétisée.....	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Composition des alliages utilisés par [KAYSER et coll., 1992]	15
Tableau 2.2: Caractéristiques des composés intermétalliques du système Al-Ni.....	17
Tableau 3.1: Spectre qualitatif de diffraction-X pour une phase ternaire de type $\text{Mo}_2\text{Ni Al}_5$	28
Tableau 3.2: Poudres utilisées pour l'agglomération mécanique.....	35
Tableau 3.3: Caractéristiques opérationnelles de l'agglomération mécanique.....	37
Tableau 3.4: Composition des phases obtenues par frittage.....	44
Tableau 3.5: Paramètres d'opération de la synthèse par plasma H.F.....	51
Tableau 3.6: Impuretés présentes dans la poudre agglomérée.....	54
Tableau 3.7: Correspondance des compositions et pseudo-compositions.	62
Tableau 3.8: Conditions d'opérations pour la déposition.....	75
Tableau A1.1: Numéro des cartes JCPDS utilisées.....	88
Tableau A2.1: Procédure de polissage utilisée.....	89
Tableau A3.1: Intensité totale des raies des standards.....	90
Tableau A3.2: Intensité totale de la Phase Foncée.....	90
Tableau A3.3: Intensité totale de la Phase Pâle.....	90
Tableau A3.4: Intensité totale de la Phase Moyenne.....	91
Tableau A3.5: Rapports d'intensité.....	92
Tableau A3.6: Résultats de la quantification.....	92
Tableau A3.7: Rapports d'intensité.....	92
Tableau A3.8: Résultats de la quantification.....	92
Tableau A3.9: Rapports d'intensité.....	93
Tableau A3.10: Résultats de la quantification.....	93
Tableau A4.1: Données statistiques pour la surtension.....	94
Tableau A4.2: Analyse de variance pour la surtension.....	95
Tableau A5.1: Intensités absolues sans bruit de fond de pics de phases...	96
Tableau A5.2: Rapport d'intensité des pics diffraction-X.....	97
Tableau A5.3: Analyse de variance: $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}$	98
Tableau A5.4: Analyse de variance: $\text{Mo}_2\text{NiAl}_5/\text{Al}$	98

Chapitre 1

INTRODUCTION

Les sources d'énergie fossiles utilisées présentement dans le monde comportent de nombreux inconvénients du point de vue environnemental parce qu'elles contribuent à augmenter la quantité de gaz carbonique dans l'atmosphère favorisant l'effet de serre et participent aussi aux phénomènes des précipitations acides. De plus, les réserves de pétrole et de charbon sont limitées et leur substitution est donc à envisager.

A cet effet, l'hydrogène constitue une source d'énergie renouvelable et non-polluante qui, à masse égale, est de tous les éléments le combustible qui dégage le plus de chaleur. Donc, plusieurs personnes [SCOTT et HAFELE, 1990, WINTER et coll., 1990] ont imaginé, depuis plusieurs années, des mondes futuristes où la demande énergétique est basée sur l'hydrogène et l'électricité. [GREGORY, 1973] établissait un plan de cette nouvelle gestion de l'énergie. Dans ce type de modèle, l'énergie électrique est produite par des méthodes renouvelables et non-polluante comme l'énergie éolienne, l'énergie solaire et l'énergie hydroélectrique. Cette énergie servirait à produire de l'électricité qui serait utilisée pour fabriquer de l'hydrogène grâce à des méthodes comme l'électrolyse, la photolyse, etc. L'hydrogène pourrait ensuite être emmagasiné sous forme gazeuse, liquide ou d'hydrures en attendant d'être utilisé comme combustible ou d'être reconverti en énergie électrique à l'aide d'une pile à combustible.

Une autre façon de voir l'utilité de l'hydrogène est qu'il permet de stocker d'une façon indirecte l'électricité et amènerait dès aujourd'hui l'opportunité de récupérer l'électricité disponible lors des périodes hors-pointe durant la nuit. Un tel système de stockage fonctionnerait en convertissant aux heures de faible demande, le surplus d'électricité en hydrogène grâce à l'électrolyse. Ensuite, lors des périodes de fortes demandes, on reconverterait l'hydrogène en électricité à l'aide d'une pile à combustible. Cette façon de faire amènerait l'avantage qu'un réseau électrique n'aurait plus besoin d'être en mesure de répondre à la demande maximale mais plutôt que ce réseau devrait être en mesure de fournir la demande moyenne.

Comme il sera question au chapitre 2.1, l'électrolyse de l'eau apparaît comme la meilleure façon de produire l'hydrogène sans entraîner de désavantages environnementaux. L'électrolyse demande par contre des améliorations au point de vue technologique pour pouvoir produire de l'hydrogène avec le moins d'énergie électrique possible. Pour améliorer son rendement, il faut diminuer au maximum le survoltage associées au fonctionnement des électrolyseurs. Un autre point à améliorer est la durée de vie des électrolyseurs, donc la durée des pièces critiques qui les composent comme en particulier, les électrodes.

Parmi les matériaux pour les électrodes des électrolyseurs qui diminuent l'énergie nécessaire pour amorcer la réaction d'électrolyse et qui sont aussi durables, le nickel de Raney dopé au molybdène (Ni-Mo-Raney) représente un des matériaux les plus prometteurs [DIVISEK et coll., 1989]. Ce matériau est très intéressant pour la fabrication des cathodes utilisées dans les électrolyseurs de type alcalin. Le Ni-Mo-Raney permet de réduire les coûts d'opération en diminuant les valeurs de surtension de la cathode pour des densités de courants élevés et montre une activité catalytique importante grâce à sa grande surface effective.

Le Ni-Mo-Raney est préparé à partir d'un alliage Al-Ni-Mo. C'est cet alliage qui est ensuite lixivié perdant ainsi la presque totalité de son contenu en aluminium et une bonne partie de son molybdène. Cette lixiviation permet d'obtenir un matériel très poreux possédant de grandes propriétés électrochimiques.

La composition habituelle de cet alliage est environ de 60 à 68 at.% Al et un ratio différent de nickel et de molybdène. Cependant, une étude réalisée par [KAYSER et coll., 1992] a démontré par l'essai de trois compositions différentes qu'un mélange 75 at.% Al, 18 at.% Ni et 7 at.% Mo donnait une très faible valeur de surtension (70 mV pour une densité de courant de 1 A/cm²) et possédait une excellente durée de vie. Cette étude a permis de montrer que la composition de l'alliage de départ pour fabriquer le Raney-Ni-Mo peut être modifiée pour améliorer les propriétés électrochimiques de celui-ci probablement en augmentant la quantité d'aluminium et en modifiant le ratio Ni/Mo.

Le projet vise donc l'objectif d'optimiser la composition de l'alliage de départ Al-Ni-Mo pour obtenir un alliage Raney-Ni-Mo possédant les meilleures propriétés électrochimiques possibles.

Dans le but de fabriquer plusieurs alliages de compositions différentes, il faut développer une technique de fabrication pour produire une poudre alliée de composition désirée. Cette technique ne peut être celle habituellement utilisée dans le milieu industriel. Les fabricants de poudres fondent d'abord un alliage de composition désirée et l'atomise ensuite pour obtenir la poudre alliée. Cependant, pour être rentable pour un industriel, cela demande de produire d'assez grande quantités de loin supérieures à nos besoins. Nous avons donc développé une

technique particulière qui permet de produire une poudre alliée de composition désirée en petites quantités et qui répond à nos besoins.

La suite du mémoire comporte deux grands chapitres. Avant d'aborder la technique de fabrication de poudres développées, le chapitre 2 fait une revue de la littérature en discutant premièrement des différentes façons de produire l'hydrogène, des métaux utilisés pour fabriquer la cathode et finalement, des différentes façons de produire un revêtement afin de choisir la méthode la plus appropriée.

Au chapitre 3, nous discutons de la partie expérimentale et débutons avec les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude. Par la suite, la technique de fabrication de la poudre alliée est présentée en deux parties: l'agglomération mécanique et la synthèse de l'alliage. Le chapitre se poursuit par l'optimisation de la composition de l'alliage et se termine par la fabrication du revêtement des cathodes par plasma HF.

Chapitre 2

PRINCIPES THEORIQUES

2.1 Méthodes de fabrication de l'hydrogène

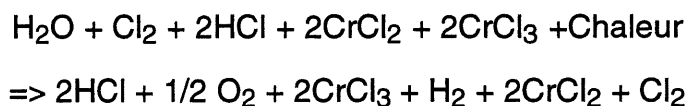
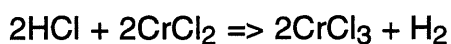
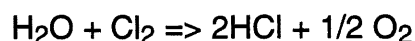
Pour préparer l'hydrogène, il existe plusieurs méthodes. Cependant, pour poursuivre dans le sens de l'introduction, en tenant compte de l'aspect global de la gestion future de l'énergie, seules les méthodes qui n'ont pas de conséquences environnementales ou qui les minimisent doivent être considérées. Ces méthodes dites "vertes" sont les suivantes [LODHI, 1987]: la décomposition thermique, les cycles thermochimiques, l'électrolyse, la photolyse et la magnétohydrolyse.

2.1.1 Décomposition thermique

Pour fabriquer l'hydrogène, la décomposition thermique utilise la vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau est chauffée jusqu'aux environs de 3000 K. À cette température, les molécules d'eau commencent à se dissocier directement en atomes d'hydrogène et d'oxygène. Selon [LODHI, 1987], cette dissociation est quasi impraticable parce qu'elle est faible à l'équilibre pour des températures que l'on peut atteindre pratiquement. De plus, cette façon de faire est inefficace thermiquement en comparaison avec les autres méthodes.

2.1.2 Cycles thermochimiques

Dans un cycle thermochimique, les produits d'une réaction deviennent les réactifs de la réaction suivante. Le seul produit décomposé est l'eau, tous les autres sont recyclés. [EID, 1987] nous donne un bon exemple des cycles thermochimiques. Les réactions qui ont lieu sont les suivantes:



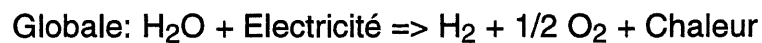
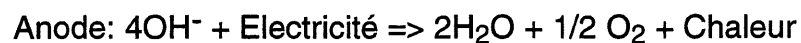
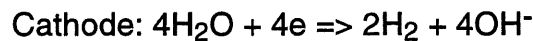
Globalement, la réaction est $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$. Ceci démontre qu'il est possible d'obtenir de l'hydrogène à l'aide d'une réaction en circuit fermé. Mais il faut garder en tête que les produits utilisés comme intermédiaires doivent être très bien récupérés pour éviter leur remplacement qui augmenterait les coûts, et pour éviter aussi des problèmes d'ordre environnemental. Malheureusement, ces deux derniers points ne sont pas encore parfaitement maîtrisés et rendent les cycles thermochimiques moins attrayants.

2.1.3 Electrolyse

Selon [EID, 1987], "L'électrolyse est la décomposition de certaines substances chimiques, en solution ou en fusion, par le passage d'un courant électrique. C'est

l'ensemble du phénomène de conduction et de décomposition qui constitue l'électrolyse."

L'eau pure n'étant pas conductrice d'électricité, on doit recourir à des substances diluées qui le sont. Ce sont ces substances diluées et l'eau qui constituent l'électrolyte. Les électrolytes peuvent être des acides (H_2SO_4) dilués ou des bases (KOH , NaOH) dilués. Les réactions électrochimiques qui régissent l'électrolyse de l'eau sont les suivantes [JAVET et coll., 1992]:



En théorie, la tension que l'on doit fournir pour réaliser l'électrolyse est de 1,23 V. Cependant, la tension réelle requise est supérieure en raison de phénomènes de surtension associés aux électrodes, à l'électrolyte et aux réactions de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène.

Cette technologie bien établie possède une efficacité de 70% qui peut être améliorée en augmentant la température, la pression d'opération ainsi que les matériaux qui composent les électrodes.

2.1.4 Photolyse

La photolyse peut être vue comme l'utilisation d'une substance appelée photocatalyseur qui sert à absorber la lumière visible et à transmettre cette énergie

sous une longueur d'onde et une intensité appropriées directement aux molécules d'eau pour en libérer les gaz constituants.

Cette technique possède une faible efficacité due aux faibles rendements de conversions des photocatalyseurs.

2.1.5 Magnétohydrolyse

La magnétohydrolyse utilise un fluide conducteur qu'on laisse passer au travers d'un champ magnétique induisant ainsi une force électrique perpendiculaire au champ magnétique et à la direction du fluide. Il existe cependant un problème d'ordre technologique pour utiliser cette technique puisqu'elle requiert des aimants de très grande force qui ne sont pas encore disponibles commercialement.

Après avoir énuméré et expliqué les différentes techniques de production de l'hydrogène qui respectent les critères environnementaux que l'on s'est préalablement fixés, seul l'électrolyse de l'eau permet d'obtenir de façon rentable et efficace de l'hydrogène. Cependant, même si l'électrolyse semble représenter la technique la plus appropriée, il faut tout de même améliorer son rendement. Depuis quelques années, plusieurs recherches ont donc porté sur l'amélioration du rendement énergétique de l'électrolyse en changeant les conditions d'opération (température et pression) et en modifiant les matériaux qui constituent les électrodes. Ces recherches permettent et permettront de diminuer les coûts de l'électrolyse et de rendre ainsi cette méthode de plus en plus prometteuse pour le futur.

2.2 Matériaux constituant les cathodes des électrolyseurs

Comme il a été mentionné en introduction, le but de ce projet est de fabriquer des revêtements pour les cathodes utilisées pour faire l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. Ce revêtement se doit de posséder, pour être performant, plusieurs propriétés et caractéristiques. Ce sont ces différents points qui seront abordés dans la prochaine partie.

2.2.1 Propriétés d'électrocatalyseurs

Lorsqu'on évalue un matériau particulier pour la fabrication d'électrodes, on ne doit pas seulement tenir compte des propriétés électrocatalytiques du matériau. On doit analyser plusieurs caractéristiques d'ordre technologique qui sont selon [TRASATTI, 1990]:

- une grande surface spécifique,
- une bonne conductibilité électrique,
- de bonnes propriétés électrocatalytiques,
- une stabilité à long terme,
- une minimisation des problèmes de dégagement de gaz,
- de bonnes propriétés mécaniques,
- un prix avantageux et une grande disponibilité du matériau,
- aucun effet néfaste pour la santé.

Le nickel de Raney remplit bien la plupart de ces critères, ce qui en fait par conséquent un matériau très intéressant. Il possède une grande surface spécifique que [BIRKENSTOCK et coll., 1985] évaluent à 80-120 m²/g. Le nickel de Raney est un

des électrocatalyseurs les plus actifs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène [LOHRBERG et KOHL, 1984]. Pour ce qui est des propriétés mécaniques, il est possible d'obtenir, à partir de phases favorables, un nickel de Raney ayant une structure très résistante (voir partie 2.2.4). Enfin, les éléments pour fabriquer cet électrocatalyseur ne sont pas très coûteux. De plus, ils sont facilement disponibles et ne comportent pas d'effets néfastes pour la santé.

2.2.2 Structure de type Ni-Raney

La partie précédente a montré que le nickel de Raney possède des propriétés qui en font un matériau très intéressant pour notre application. Mais qu'est-ce que le nickel de Raney et comment peut-on l'obtenir? Pour éclaircir ce point, je vais tout d'abord expliquer comment on peut le produire. La procédure utilisée est schématisée à la figure 2.1. Premièrement, on doit avoir un alliage Al-Ni auquel on fait subir une lixiviation dans une solution alcaline (habituellement du KOH). Cette lixiviation fait en sorte de dissoudre une grande partie de l'aluminium, quantité évaluée à environ 85% [JUSTI dans LOHRBERG et KOHL, 1984]. Cette lixiviation laisse donc place à une structure très poreuse pouvant augmenter ainsi d'un facteur 1000 la surface effective du matériau [TRASATTI, 1992]. Sachant que la surface de contact entre le matériau et l'électrolyte est un facteur capital pour accroître l'activité des cathodes, on voit tout le potentiel du nickel de Raney. La structure d'un revêtement de nickel de Raney est illustrée à la figure 2.2.

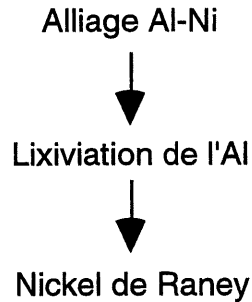


Figure 2.1: Procédure de fabrication du nickel de Raney.

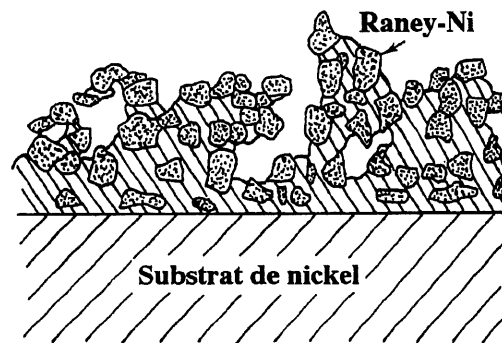


Figure 2.2: Schéma d'un revêtement de nickel de Raney.

Il est aussi possible d'utiliser le zinc à la place de l'aluminium pour fabriquer le nickel de Raney mais [WENDT et PLZAK, 1990] ont déterminé que le zinc lui confère une surface spécifique plus faible et des porosités plus grandes.

Pour mieux comprendre les propriétés générales de ce type de catalyseur, on peut regarder les facteurs qui améliorent son activité et les appliquer à notre situation. Selon [JUSTI et coll. (voir [LOHRBERG et KOHL, 1984])], l'activité est principalement déterminée par la concentration de nickel Raney dans le revêtement, l'épaisseur du revêtement, la quantité d'aluminium non-lixiviée et la température durant la production du revêtement.

(a) Concentration de nickel Raney

Pour le nickel de Raney, l'augmentation de la quantité d'aluminium améliore l'activité. Cependant, une quantité trop élevée d'aluminium donne de mauvaises propriétés mécaniques au matériau. Il faut donc trouver une concentration optimale. Un ratio poids Ni/Al = 1:1 (68,5 at.% Al et 31,5 at.% Ni) est habituellement admis comme étant un optimum.

(b) Épaisseur du revêtement

[LOHRBERG et KOHL, 1984] disent que: "Selon plusieurs recherches, l'activité augmente fortement lorsque l'épaisseur du revêtement augmente et ce pour une épaisseur de dépôt supérieur à 100 μm . Ce phénomène est observé jusqu'à ce que l'épaisseur atteigne 150 μm , ensuite, l'activité tend à rester constante. Ceci s'explique par la profondeur de pénétration maximale du courant dans le revêtement."

(c) Quantité d'aluminium non-lixiviée

[JUSTI et coll. (voir [LOHRBERG et KOHL, 1984])] évaluent à 15% la quantité d'aluminium non-lixivié et ce pour une lixiviation de 40 jours à la température de la pièce. Ils précisent qu'une augmentation de la température n'a pas d'effet significatif.

Cependant, les différents composés intermétalliques Ni-Al (Ni_2Al_3 , NiAl_3 et NiAl) influencent la quantité d'aluminium non-lixivié. En effet, le NiAl est difficilement lixiviable empêchant ainsi la formation de la structure de type Raney. Quant au Ni_2Al_3 et NiAl_3 , on verra dans la partie sur les composés intermétalliques comment ils affectent les propriétés du revêtement.

(d) Température

La température joue un rôle au niveau de la formation des composés intermétalliques. En effet, les phases contenues dans le dépôt sont directement reliées à la température à laquelle ce dépôt a été fabriqué.

2.2.3 Dopage de nickel Raney

Les parties précédentes ont démontré l'intérêt du nickel de Raney. On peut alors se demander si on peut améliorer celui-ci en lui ajoutant certains éléments. À cet effet, l'étude d'[ARUL RAJ et VASU, 1990] sur différents types d'éléments dopants est très intéressante. Leur étude, illustrée à la figure 2.3 conclut que les meilleurs électrocatalyseurs à base de nickel pour la réaction de dégagement de l'hydrogène suivent l'ordre suivant:

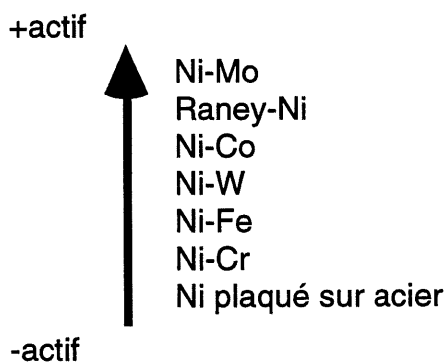


Figure 2.3: Échelle d'électrocatalyseurs de nickel [ARUL RAJ et VASU, 1990].

Ces différents revêtements furent obtenus par électrodéposition sur des feuillards d'acier doux. Un fait intéressant est la place qu'occupe le nickel de Raney par rapport aux autres alliages nous montrant ainsi ses bonnes performances. L'autre fait intéressant est l'ajout du molybdène qui constitue le meilleur élément dopant du nickel. La question que l'on peut alors se poser est la suivante: est-ce que le nickel de Raney dopé au molybdène (Raney-Ni-Mo) surpasserait le Ni-Mo? On peut penser que oui puisqu'il y a augmentation de la surface effective lors de la formation de la structure de type Raney.

Dans un autre ordre d'idées, pour démontrer le bon choix du molybdène comme élément dopant, [JAKSIC, 1987] réalisa une théorie pour sélectionner adéquatement des éléments pour la fabrication d'électrodes. Il trouva que si l'on veut obtenir une combinaison de deux éléments qui amène un effet synergétique quant aux propriétés électrocatalytiques face à la réaction de dégagement de l'hydrogène, on doit coupler un métal de la moitié gauche de la série des métaux de transition avec un métal de la moitié droite de cette série. De plus, le métal de la moitié gauche doit avoir une couche électronique de niveau " d " vide ou remplie à moitié et celui de droite doit avoir une paire d'électrons de la couche " d " non disponible pour s'unir avec le métal pur. Le nickel et le molybdène respectent ces conditions et représentent donc des matériaux intéressants pour la fabrication de nos revêtements.

Dans la partie 2.2, il fut question du rapport Ni/Al optimal pour le Ni-Raney. Pour ce qui est de la composition qu'un Ni-Mo-Raney doit avoir, les informations sont moins nombreuses et il n'y a jamais eu d'optimisation proprement dite. On sait qu'un bon catalyseur Raney-Ni-Mo doit contenir 1 à 2 % poids de molybdène [KLEIN et coll., 1984] mais pas beaucoup de détails sont donnés quant aux compositions de l'alliage avant lixiviation. À cet effet, [KAYSER et coll. 1991, 1992] furent les premiers à tenter

de pallier à cette lacune. Ils étudièrent trois alliages ayant différentes compositions. Celles-ci sont montrées au tableau 2.1. Ils trouvèrent que l'alliage C présente les meilleures propriétés électrochimiques tant pour la surtension de réaction de dégagement de l'hydrogène que pour la durée de vie. L'alliage C donna des valeurs de surtension autour de 70 mV pour des densités de courant allant jusqu'à 1 A/cm².

TABLEAU 2.1: COMPOSITION DES ALLIAGES UTILISÉS PAR [KAYSER et coll., 1992]

ALLIAGE	at.% Al	at.% Ni	at.% Mo
A	68	30	2
B	68	22	10
C	75	18	7

Quelques études portent aussi sur les Ni-Mo-Raney lorsqu'ils sont utilisés comme catalyseur pour des réactions chimiques comme l'hydrogénation. Leurs comparaisons s'avèrent donc difficiles puisqu'elles impliquent des réactions chimiques différentes de celles présentes lors de l'électrolyse de l'eau.

Dans une de celles-ci, [HAMAR-THIBAUT et MASSON, 1991] utilisent plusieurs compositions où le pourcentage d'aluminium est fixé à 60 at.%. Ces compositions suivaient la formule suivante: Ni_{40-x}Mo_xAl₆₀ (où x=0,1,2,4 et 8 at.%). Le fait intéressant dans cette étude est que les auteurs ont étudié les phases produites dans les alliages qu'ils ont fabriqués. Ces résultats seront utilisés dans la partie 2.2.4.

2.2.4 Phases intermétalliques

Dans la partie 2.2.2, il a été question des facteurs qui affectent l'activité du nickel de Raney. Parmi ceux-ci, il y avait les composés intermétalliques que renfermaient le revêtement de type Raney. Avant de faire mention de ces composés, il faut comprendre le diagramme de phase Al-Ni-Mo et tout d'abord le système binaire Al-Ni puisque l'alliage considéré contient en grande partie ces deux éléments et que le molybdène agit surtout comme élément dopant.

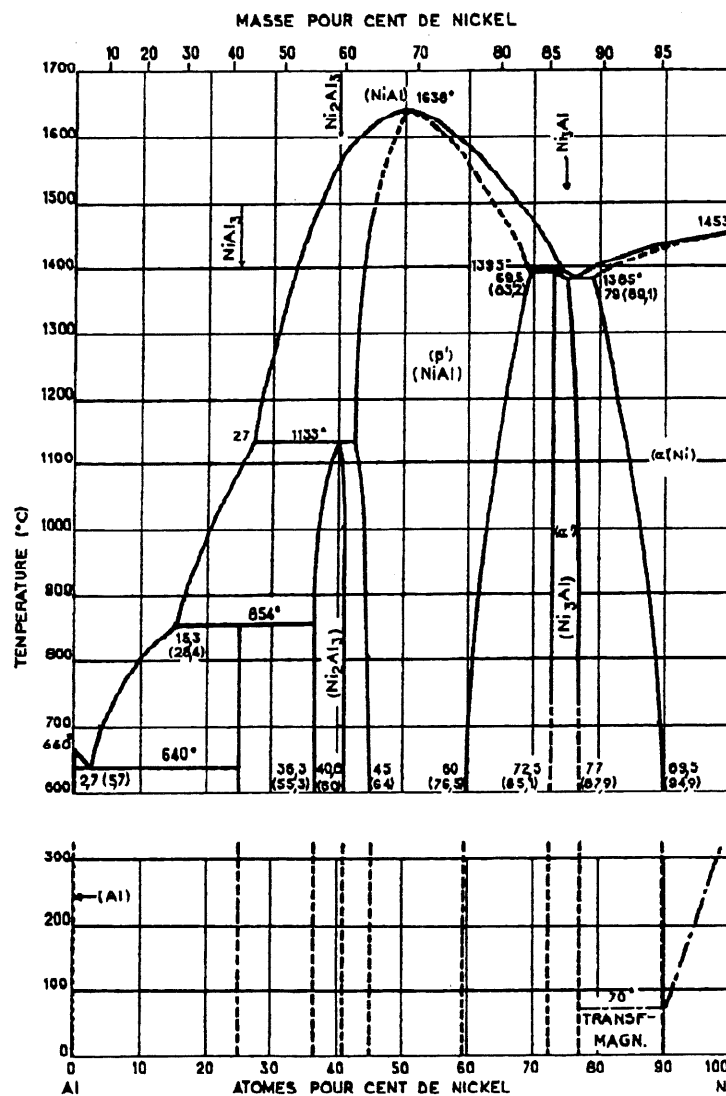


Figure 2.4: Système Al-Ni [NASH et coll., 1991].

L'étude du système Ni-Al est particulièrement de circonstance pour identifier les composés qui existent dans ce système. Le diagramme de phases du système Al-Ni est illustré à la figure 2.4. Il est à noter que la section du diagramme de moins de 50% d'aluminium est incertaine et que tout indique qu'elle soit plus complexe que le laisse voir le diagramme.

Le système comprend six phases solides qui sont énumérées au tableau 2.2. A chacune des phases est associé la structure cristalline et l'intervalle de solubilité maximale peut importe la température. Il est intéressant de constater que les composés intermétalliques Ni-Al possèdent des intervalles assez larges à l'exception du NiAl_3 qui ne permet aucune variation de sa composition.

TABLEAU 2.2: CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES DU SYSTÈME AL-NI.

Phase	Structure des phases	Intervalle de solubilité maximale
Al	C.F.C	0-0,05%
NiAl_3	Orthorhombique	Comp. exacte
Ni_2Al_3	Hexagonale	36,3-40,8%
NiAl	C.C.	44-69,5%
Ni_3Al	C.F.C.	72,5-77%
Ni	C.F.C.	79-100%

De plus, le diagramme nous amène d'autres informations concernant les transformations à l'équilibre. Pour la zone du diagramme qui nous intéresse, c'est-à-

dire celle où le pourcentage d'aluminium est de plus de 50%, il existe trois réactions de changement de phases qui peuvent se produire à l'équilibre: une transformation eutectique et deux transformations péritectiques.

Transformation eutectique: $L \Rightarrow Al + NiAl_3$

Transformations péritectiques: $L + NiAl \Rightarrow Ni_2Al_3$

$L + Ni_2Al_3 \Rightarrow NiAl_3$

La présentation du diagramme Al-Ni met en lumière non seulement les différents composés intermétalliques mais aussi le fait que lors d'un refroidissement rapide, les premiers composés à se solidifier ne respecteront pas nécessairement la logique du diagramme. Par exemple, un alliage possédant une quantité de nickel entre 15,3 et 27 % atomique qui serait solidifié rapidement, donnerait une plus grande quantité de Ni_2Al_3 au détriment du $NiAl_3$.

Après avoir présenté le système Al-Ni, il est temps d'aborder le système ternaire Al-Ni-Mo de façon à comprendre davantage l'effet du molybdène sur le système.

Dans la littérature, il existe seulement deux coupes isothermes de ce système ternaire, la première pour une température de 1073 K (800°C) réalisée par [MARKIV et coll., 1969] et la seconde pour une température de 1223 K (950°C) faite par [VIRKAR et RAMAN, 1969]. Celles-ci sont montrées aux figures 2.5 et 2.6.

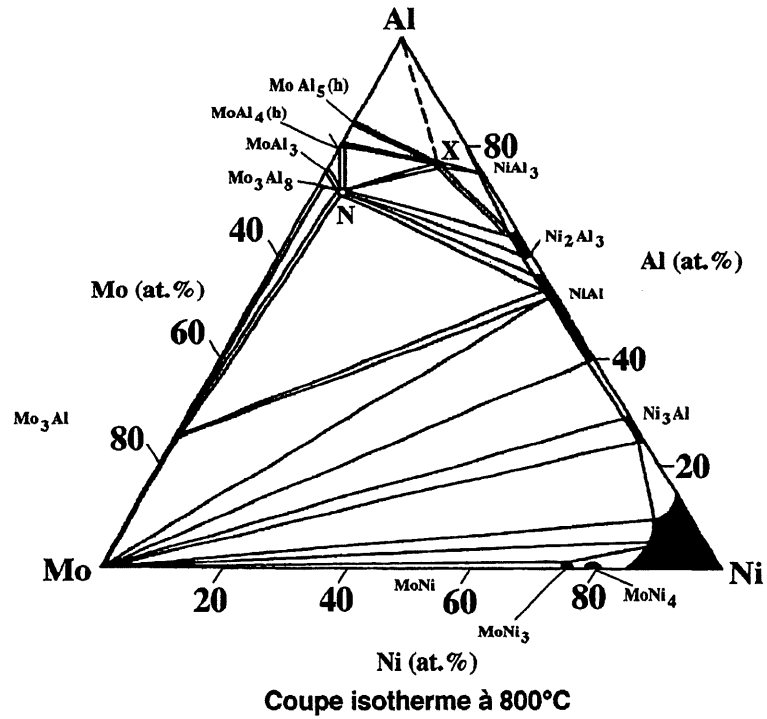


Figure 2.5: Coupe isotherme du système Al-Ni-Mo à 800°C [MARKIV et coll., 1969].

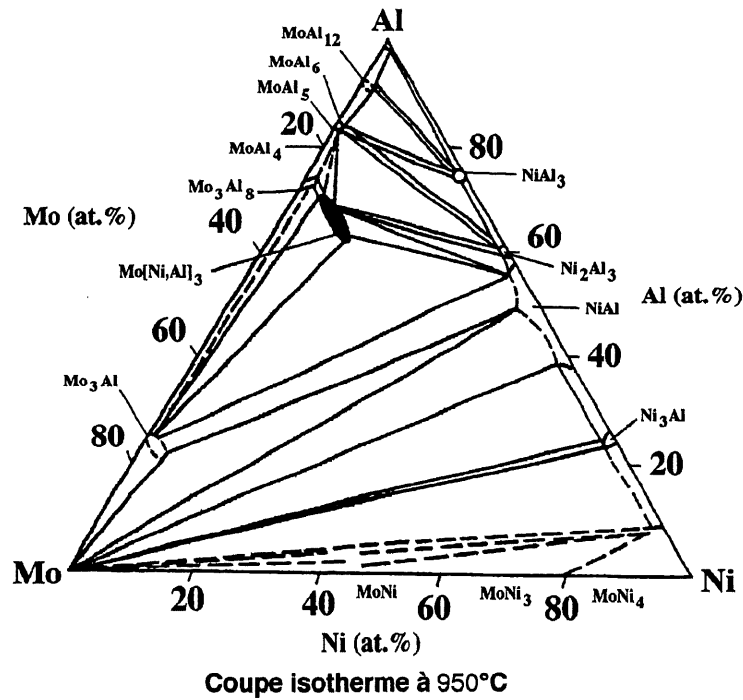


Figure 2.6: Coupe isotherme du système Al-Ni-Mo à 950°C [VIRKAR et RAMAN, 1969].

Pour les compositions qui nous intéressent (i.e. plus de 68 at.% Al et moins de 20 at.% Mo) plusieurs phases peuvent alors exister. Selon les diagrammes, les phases suivantes peuvent être observées: Ni_2Al_3 , NiAl_3 , MoAl_5 , MoAl_6 , MoAl_{12} , Al et une phase ternaire $\text{Mo}[\text{Ni},\text{Al}]_3$ ou phase N. Les deux diagrammes présentent cependant une différence notable. En effet, le diagramme de [MARKIV et coll., 1969] montre une phase ternaire X que le diagramme de [VIRKAR et RAMAN, 1969] ne montre pas. On ne peut vérifier quel diagramme est le meilleur car il n'existe pas d'autres données. L'article de [KAYSER et coll., 1992] mentionne que [HAMAR-THIBAUT et MASSON, 1991] n'ont pas trouvé la phase X. Après une lecture de l'article d'Hamar-Thibault et Masson, on voit qu'il est certain que ceux-ci n'ont pas trouvé la phase X puisque les compositions utilisées (at.%Al<60) par l'étude ne sont pas dans la zone de formation de cette phase. Il m'apparaît donc que nous ne pouvons rejeter la présence de la phase X car il faudrait d'autres analyses pour statuer sur l'existence de celle-ci. Quant à la phase N, il n'y a aucun doute qu'elle existe puisqu'elle est présente dans d'autres systèmes Al-Mo-X que révisa [KUMAR, 1990]. Celui-ci trouva qu'une phase triple (phase N) riche en aluminium était présente dans plusieurs cas. Pour le système Al-Ni-Mo, les premiers à identifier cette phase N furent [RAMAN et SCHUBERT, 1965] qui lui attribuèrent la composition Mo_2NiAl_5 . En bref, nous sommes certains de l'existence de la phase N et quant à la phase X, il existe un doute.

Après avoir survolé les différents composés intermétalliques qui peuvent exister pour le système Al-Ni-Mo, ceux qui potentiellement amèneraient des améliorations pour notre application seront retenus. En effet, pour les propriétés recherchées des cathodes, certaines phases sont plus utiles que d'autres et il faut les connaître pour

pouvoir les favoriser lors du procédé de fabrication. Ces phases sont principalement la phase Ni_2Al_3 ainsi que la phase ternaire Mo_2NiAl_5 .

Une étude réalisée par [BAKKER et coll., 1988] suggère “que la phase Ni_2Al_3 donne un nickel Raney de meilleure qualité que la phase NiAl_3 .” Ils réalisèrent des essais de lixiviation dans du NaOH 20% poids sur des matériaux de phases simples recuits (Ni_2Al_3 et NiAl_3). Ils trouvèrent que: “dans un domaine de température entre 274 et 323 K, NiAl_3 est lixivié selon une cinétique linéaire et laisse place à un nickel Raney friable qui se désagrège rapidement. Quant à la phase Ni_2Al_3 , elle est lixiviée dans un domaine de température de 343 à 380 K selon une cinétique parabolique et produit un nickel Raney fort et qui adhère efficacement. La réaction de lixiviation du Ni_2Al_3 se fait en deux étapes, il y a premièrement formation d'un mélange biphasé Ni_2Al_3 et Ni et deuxièmement, il y a formation de nickel seul.”

On voudrait aussi favoriser la phase ternaire (Mo_2NiAl_5) qui emprisonnerait davantage une certaine quantité de molybdène dans la structure Raney lors de la lixiviation et lors de l'électrolyse. Ce composé aiderait à éviter la lixiviation du molybdène car on sait qu'une grande quantité de Mo (entre 65 et 80 %) est dissoute si celui-ci se trouve seulement dissous dans la matrice [HAMAR-THIBAUT et MASSON, 1991].

En résumé, la partie 2.2 a permis de justifier l'utilisation des trois métaux: aluminium, nickel et molybdène pour la fabrication des revêtements de cathodes. En effet, l'aluminium est utilisé comme élément sacrificiel pour obtenir un matériau actif appelé nickel de Raney. Le molybdène améliore pour sa part l'activité du nickel de Raney en agissant comme élément dopant et en amenant un effet synergétique quant aux propriétés électrochimiques.

2.3 Méthodes de fabrication de revêtements de type Raney

Comme il a été question dans la partie 2.2, le revêtement à appliquer est un alliage Al-Ni-Mo. Cet alliage est précurseur au revêtement de type Raney de la cathode. Pour appliquer ce type de revêtement, [WENDT et PLZAK, 1990] mentionnent quatre façons: le laminage à froid, la déposition par plasma, l'utilisation d'un bain métallique fondu et la déposition galvanique.

2.3.1 Laminage à froid

Ce procédé consiste à utiliser un rouleau de laminage pour compacter les particules solides préalablement placées sur le feuillard à revêtir. Il est à noter qu'une grande force est appliquée et qu'il y a par conséquent de la déformation qui peut affecter la forme finale. Les revêtements ainsi produits possèdent par contre une très bonne adhérence.

2.3.2 Déposition par plasma

L'équipement utilisé dans cette technique est un chalumeau à plasma dans lequel on fait passer un gaz. C'est ce gaz qu'il faut tout d'abord ionisé partiellement à l'aide d'un arc électrique (plasma DC) ou d'un courant haute fréquence qui passe dans une bobine (plasma H.F.). Ce gaz partiellement ionisé constitue le plasma. Par la suite, on injecte dans ce jet de plasma des particules qui fondent, accélèrent et frappent une cible sur laquelle le revêtement est édifié. Ce type de fabrication de revêtement s'applique à une grande variété de matériaux incluant les céramiques.

Un avantage considérable de la technique de déposition par plasma est, selon [ENDOH, 1987] que le nickel de Raney obtenu possède une caractéristique électrochimique meilleure (pentes de Tafel plus faibles). Ceci porte à croire que ces revêtements ont une activité électrocatalytique plus importante.

2.3.3 Revêtement dans un bain métallique fondu

Un tel revêtement est réalisé selon une procédure particulière [AUBRUN, 1995]. Il faut tout d'abord préparer adéquatement la surface de l'échantillon pour la libérer entièrement des saletés organiques par dégraissage et des saletés non-métalliques par décapage. Ensuite, il y a une étape de fluxage juste avant l'immersion de la pièce dans le bain métallique pour éviter l'oxydation superficielle. Cette immersion doit être faite à une température et pendant un temps qui sont choisis judicieusement pour assurer la formation correcte de la quantité nécessaire de combinaisons intermétalliques. L'épaisseur de métal déposé est ajustée par la température et par des moyens mécaniques comme l'essorage, la centrifugation ou le soufflage. De plus, l'immersion de la pièce doit se faire à travers une surface du bain libre d'oxydes pour éviter leurs entraînements par la pièce.

Ce type de revêtement ne peut être considéré que s'il ne peut y avoir de réactions chimiques à l'interface substrat-revêtement. Si ce n'est pas le cas, l'adhérence est trop faible.

2.3.4 Électrodéposition

L'électrodéposition, appelée aussi électroplacage ou déposition galvanique, est en fait un procédé électrolytique. Une pièce massive du métal que l'on veut déposer

sert d'anode et la pièce sur laquelle le revêtement doit être fait, est la cathode. Les atomes à la surface anodique sont oxydés et passent en solution. Ce sont les ions en solution qui sont par la suite réduits et vont se déposer à la cathode, donc sur la pièce. L'électrolyte reste à une concentration essentiellement constante puisque les ions métalliques déposés sont continuellement remplacés par la dissolution à l'anode. Pour illustrer ce type de revêtement, les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont montrées pour un exemple d'électrodéposition de nickel:

Anode: $\text{Ni(s)} \Rightarrow \text{Ni}^{++} + 2\text{e}$

Cathode: $\text{Ni}^{++} + 2\text{e} \Rightarrow \text{Ni(s)}$

L'électrodéposition ne peut pas être utilisée efficacement pour déposer de l'aluminium puisque celui-ci est un élément trop réducteur.

En résumé, le chapitre 2 a permis de faire ressortir tout d'abord l'électrolyse de l'eau comme la technique de l'avenir pour fabriquer l'hydrogène et qui constitue une source d'énergie renouvelable et non-polluante. Même si l'électrolyse constitue la méthode la plus efficace, pour ce faire celle-ci peut et doit être améliorée pour réduire les coûts associés à son utilisation. C'est dans cette optique que s'inscrit cette recherche en contribuant à l'amélioration d'une des composantes des électrolyseurs: la cathode.

En second lieu, ce chapitre a également présenté les matériaux utilisés pour fabriquer les revêtements des cathodes en justifiant leurs choix. Suite à ces justifications, une présentation des facteurs qui influent sur les éléments constituant les cathodes a été faite.

Enfin, le chapitre a énuméré les différentes techniques de fabrication qui peuvent être utilisées pour fabriquer les revêtements en faisant ressortir la technique la plus appropriée pour notre application: la déposition par plasma.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES, RÉSULTATS ET DISCUSSION

Après avoir abordé les aspects théoriques mis en cause pour obtenir des revêtements de cathodes possédant les meilleurs propriétés électrochimiques possibles, le présent chapitre aborde les méthodes expérimentales utilisées, avec en première partie les méthodes de caractérisation des poudres et des dépôts produits. Ensuite, la fabrication des poudres par l'agglomération mécanique suivi de la synthèse par plasma HF est expliqué. Le quatrième point concerne l'optimisation de la composition de la poudre utilisée pour la fabrication des revêtements de cathodes. En dernier lieu, il est question d'essais préliminaires de déposition par plasma H.F. des poudres produites.

3.1 Méthodes de caractérisation utilisées

Lors d'une telle étude, il est important d'obtenir certaines informations relatives aux poudres ou aux dépôts produits. Cette partie touche donc les différentes techniques utilisées dans cette étude en expliquant comment les échantillons ont été obtenus et comment leurs analyses ont été faites.

3.1.1 Échantillonnage des poudres

Avant de prélever un échantillon de poudres, il est important d'être conscient que la façon dont cet échantillon est pris peut grandement influencer les analyses subséquentes. Il faut donc à cet effet trouver une technique d'échantillonnage qui

permet d'éliminer le plus possible tous les facteurs de ségrégation. Donc, dans le cadre de ce travail, tous les échantillons ont été pris selon une procédure standard de l'ASTM. [ASTM, 1990] Cette procédure fait en sorte d'obtenir un échantillon représentatif du lot que l'on veut analyser. La procédure adoptée est celle suggérée par la norme ASTM B 215.

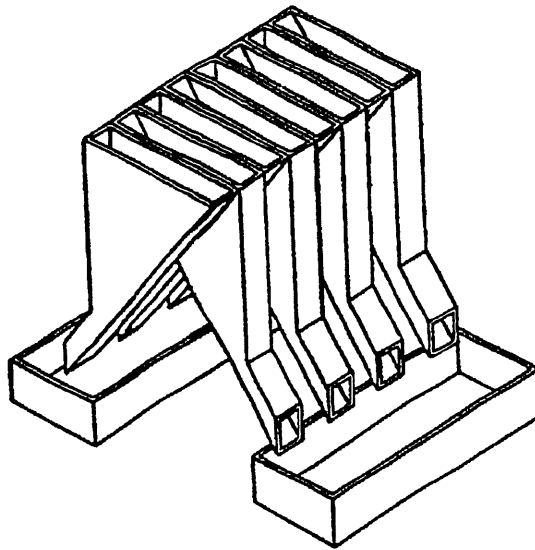


Figure 3.1: Appareil utilisé pour l'échantillonnage des poudres.

Cette méthode consiste à utiliser un séparateur qui divise le lot en deux parties. Cette division est faite grâce à un système contenant un réservoir sur le dessus dans lequel le lot est complètement versé. Ensuite, la séparation est assurée grâce à une série de chutes comme on peut le voir à la figure 3.1. On prend ensuite une moitié et on continue de séparer de la même façon jusqu'à ce que la quantité désirée soit obtenue.

3.1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X a été utilisée pour faire l'analyse qualitative des phases contenues dans les poudres et les dépôts produits. L'appareil utilisé est de marque RIGAKU D-MAX-B muni d'une anticathode de cuivre. Pour le système étudié, Al-Ni-Mo, l'analyse n'est pas très facile puisque dans le passé, le système n'a pas été très étudié. Selon le système des cartes JCPDS, outre les éléments purs, il existe six composés Ni-Al, six Mo-Al, deux Ni-Mo. De plus aucun composé ternaire n'est répertorié. L'annexe 1 énumère les différents composés intermétalliques et indique le numéro de la carte JCPDS correspondante.

TABLEAU 3.1: SPECTRE QUALITATIF DE DIFFRACTION-X POUR UNE PHASE TERNAIRE DE TYPE Mo_2NiAl_5 [SCHILLER et coll., 1995].

Intensité qualitative	Angle 2θ (°) (anticathode de Co)	Angle 2θ (°) (anticathode de Cu)	d_{hkl} calculé (Å)
Moyenne	23,3	21,1	4,21
Faible	27,4	23,2	3,83
Moyenne	30,2	25,8	3,45
Faible	39,6	33,4	2,68
Faible	42,4	36,4	2,47
Forte	47,4	40,2	2,24
Faible	48,2	41,4	2,18
Faible	49,6	42,7	2,12
Faible	50,8	43,1	2,10
Faible	67,8	55,6	1,65
Faible	79,8	66,8	1,40

Pour l'identification de composés ternaires, en raison de l'inexistence d'informations, l'utilisation des résultats de [SCHILLER et coll., 1995] s'avère

nécessaire. Ceux-ci ont trouvé pour des dépôts d'alliages C faits par déposition par plasma DC une phase ternaire de composition semblable à Mo_2NiAl_5 . Cette phase a donné un patron de diffraction dont les pics sont énumérés au tableau 3.1 pour une plage de 20° à 67° . Il est à noter qu'ils ont utilisé une anticathode de cobalt et que les angles ont été recalculés pour une longueur d'onde équivalente à une anticathode de cuivre afin de faciliter les comparaisons avec l'appareil disponible à l'Université de Sherbrooke.

Ce sont ces informations qui seront utilisées pour juger de la présence de la phase ternaire Mo_2NiAl_5 dans les poudres et les dépôts produits.

Pour ce qui est de la préparation des échantillons, les poudres se compactent aisément et adhèrent bien, permettant ainsi d'utiliser le porte échantillon standard du Service de Caractérisation en Microscopie et Rayons X. La préparation est également facilitée en ajoutant une surface rigide à l'arrière du porte-échantillon facilitant la compaction et surtout l'adhérence. Bien sûr, il faut faire attention à ce que la surface compactée soit parallèle au porte-échantillon pour ne pas avoir un déphasage d'angle sur le spectre obtenu.

3.1.3 Microscopie à balayage

Le microscope à balayage a été utilisé dans le but d'étudier la morphologie des particules de poudres et de visualiser la dispersion des phases sur des sections de particules. L'appareil utilisé est de marque JEOL-JSM-840A.

Pour ces analyses, deux types d'échantillons furent utilisés. Le premier type d'échantillon est utilisé pour étudier la morphologie et sa préparation consiste à

pulvériser sur un papier adhésif une petite quantité de poudre. Ces échantillons doivent ensuite être métallisés pour assurer une conductibilité électrique qui est requise pour éviter les phénomènes de charge qui empêcheraient l'observation. Toutes ces observations de morphologie ont été faites en mode électrons secondaires.

Pour préparer le second type d'échantillon, il faut couler dans une résine une petite quantité de poudres pour ensuite polir la surface et ainsi obtenir des sections de particules. Ces sections sont observées en électrons rétrodiffusés. Le but de cette préparation est d'arriver à produire un échantillon possédant une surface plane afin de bien voir les contrastes des électrons rétrodiffusés produits et ainsi mieux identifier les différentes phases contenues dans les poudres. Il faut se rappeler aussi que sur une image en électrons rétrodiffusés, les éléments atomiques légers correspondent à des régions foncées et les éléments atomiques lourds correspondent à des régions pâles.

La séquence de polissage utilisée a été inspirée par les séquences suggérées par le fabricant de la polisseuse du laboratoire (BUEHLER) pour le type de matériau utilisé. La séquence exacte de polissage est montrée au tableau A2.1 à l'annexe 2. Ce type d'échantillon se doit aussi d'être métallisé pour augmenter la conductivité électrique superficielle de l'échantillon. Même si les poudres sont métalliques (donc conductrices), la résine dans laquelle elles sont coulées ne l'est pas.

La métallisation a été faite avec l'équipement du laboratoire qui est un appareil à pulvérisation cathodique froide. Le revêtement conducteur est fabriqué à partir d'un alliage or-palladium.

3.1.4 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été faites par la méthode d'activation neutronique à l'Ecole Polytechnique de Montréal. Ces mesures ont été effectuées pour assurer l'homogénéité de la composition des poudres alliées produites et par le fait même, de certifier que la méthode de fabrication proposée a la capacité de fabriquer des poudres respectant la composition nominale.

3.2 Agglomération mécanique

3.2.1 Description de la méthode

L'agglomération mécanique consiste à utiliser des poudres commerciales métalliques et à les mélanger dans un broyeur à boulets conventionnel. Les billes effectuent des collisions et déforment plastiquement les particules de poudre. Ces déformations plastiques, multipliées pendant plusieurs heures, finissent par agglomérer des particules des différents éléments et ainsi produire des particules possédant la composition désirée. Cependant, pour bien fonctionner, il faut avoir parmi les poudres à agglomérer, un métal ductile qui favorise la déformation plastique. Dans notre cas, l'aluminium joue parfaitement ce rôle et sa quantité est amplement suffisante pour permettre une agglomération satisfaisante. Mais, il peut être utile d'identifier plus spécifiquement les phénomènes physiques impliqués dans le procédé d'agglomération mécanique. [CAPES, 1980] en donne une liste parmi laquelle il est possible de sélectionner que pour l'agglomération mécanique, un premier phénomène de déformation et fracture des particules sous pression aide à l'agglomération en créant un certain emboîtement mécanique ("mechanical interlocking"). Un second phénomène impliqué est la fusion superficielle des

particules créée par la friction et la pression qui favorise la formation de liens solides un peu comme le frittage utilisé en métallurgie des poudres.

Mais pourquoi avoir choisi une telle méthode? L'utilisation de l'agglomération mécanique est une alternative proposée dans le but de synthétiser un alliage Al-Ni-Mo sans fondre les éléments à l'état brut. La méthode conventionnelle, qui consiste à fondre les métaux pour former un alliage liquide et à l'atomiser ensuite pour en faire des poudres, comporte un problème fondamental car le point d'ébullition de l'aluminium est inférieur au point de fusion du Mo. On doit alors fabriquer un alliage intermédiaire Al-Ni (ou Ni-Mo), ce qui rend la méthode plus longue et plus coûteuse. De plus, on doit préparer une quantité assez grande d'un même alliage rendant le coût de celui-ci élevé. Pour nos expériences, cela diminuerait le nombre de compositions différentes que l'on pourrait tenter pour un prix constant. L'agglomération mécanique apparaît donc comme une méthode simple, flexible et peu coûteuse.

3.2.2 Établissement des paramètres d'agglomération mécanique

Les paramètres à considérer pour l'agglomération sont plus ou moins les mêmes que ceux utilisés pour faire du broyage. Il faut premièrement considérer les dimensions du broyeur. Pour notre application qui constitue une production à l'échelle de laboratoire, nous avons cru bon de faire des lots individuels de 200 grammes chacun et un pot de 15,2 cm de diamètre et de 20,3 cm de long pouvant contenir la quantité de billes désirée. Le second paramètre qu'il faut établir est le ratio poudres/billes. Diverses expériences ont permis de déterminer que 4% poids de poudres par rapport aux billes donnait de meilleurs résultats. Un ratio supérieur

empêchait une agglomération adéquate et un ratio inférieur aurait exigé une quantité exagérée de billes.

Par la suite, il faut penser à l'optimisation des paramètres d'opération. Ceux-ci sont les suivants: vitesse de rotation du pot, quantité de méthanol et temps d'agglomération.

Pour la vitesse de rotation, il faut considérer la cinétique des billes dans le pot. La cinétique favorisant l'impact et le transfert d'énergie aux poudres pour produire les déformations plastiques nécessaires à l'agglomération est une cinétique que l'on qualifie de cataracte. C'est-à-dire que les billes doivent monter jusqu'à environ dix heures (en faisant une analogie avec une horloge considérant le point le plus haut du pot comme étant midi) et venir frapper les poudres à cinq heures. Pour déterminer cette vitesse pour nos pots, j'ai utilisé un couvercle transparent qui permettait de voir le mouvement intérieur. Avec un équipement à vitesses variables, j'ai pu observer ce phénomène de cataracte se produisant à partir de 120 RPM.

En ce qui a trait au méthanol, il faut tout d'abord comprendre son effet sur l'agglomération. Celui-ci agit comme agent de contrôle de la taille finale des particules. Une grande quantité de méthanol empêche l'agglomération et une quantité trop faible fait en sorte d'obtenir une agglomération à outrance provoquant le "collage" des agglomérats sur les parois et les billes. Plusieurs essais ont permis d'établir que la quantité optimale de méthanol pour produire l'alliage C est de 2 à 3 ml. La fabrication de l'alliage C s'est surtout faite avec une quantité de 2 ml. Cependant, lors de la fabrication d'autres compositions (voir section 3.4), une quantité de 3 ml a dû être utilisée puisque une suragglomération se produisait et rendait la récupération et l'utilisation des agglomérats impossible.

Pour éviter que le méthanol s'évapore trop facilement, une pression doit toujours être maintenue dans le pot d'agglomération fermé hermétiquement. Pour nos expériences, la pression maintenue était de 145 kPa.

Quant au temps de broyage, une durée de 18 heures permet de fabriquer des agglomérats de qualité et de bonne dimension. Cependant, pour s'assurer que le procédé était de l'agglomération mécanique plutôt que de l'alliage mécanique, quelques essais ont été réalisés en faisant l'agglomération jusqu'à un temps de 100 heures. Les spectres de diffraction n'ont montrés que les pics caractéristiques des éléments purs. Par contre, l'intensité de ceux-ci avait diminué. Ceci est probablement dû à la destruction partielle des réseaux cristallins des métaux considérés par l'intermédiaire de dislocations et à la formation de faibles solutions solides.

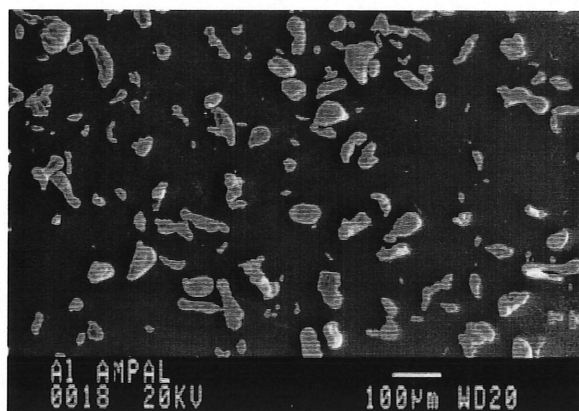
Un autre point dont nous devons parler est le fait que les agglomérats fabriqués de cette manière sont susceptibles de s'oxyder en surface puisque le procédé fait en sorte de toujours découvrir une surface non-oxydée. Il faut donc prévoir une façon d'éviter ce problème d'oxydation qui pourrait être néfaste pour l'application des revêtements en inhibant l'activité électrochimique de la cathode. Pour palier à ce problème, le procédé d'agglomération mécanique s'est fait sous atmosphère contrôlée. Le gaz injecté sous une pression de 145 kPa était de l'argon. Mais il fallait aussi que les poudres de départ soient le plus exempt possible d'oxygène. C'est pourquoi la préparation des poudres pour les mettre dans le pot d'agglomération mécanique se faisait sous une boîte à gants où l'atmosphère était composée uniquement d'argon. Des mesures pour vérifier le contenu en oxygène de cette boîte à gants ont permis de constater que son niveau était environ 0,2% d'oxygène. Cette enceinte possède aussi un système permettant de maintenir en permanence une

pression positive à l'intérieur et de régénérer l'argon s'y trouvant en y enlevant son faible contenu en oxygène. Pour ce qui est de la récupération des agglomérats produits, elle se faisait aussi dans cette boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

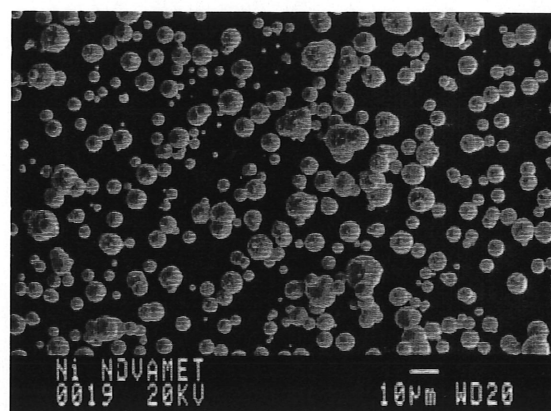
Les caractéristiques des poudres employées sont montrées au tableau 3.2. Les poudres d'aluminium et de nickel sont utilisées telles quelles mais la poudre de molybdène est broyée avant l'agglomération pour obtenir une poudre de diamètre moyen inférieur ($20\text{ }\mu\text{m}$) pour faciliter l'agglomération. Ce broyage du molybdène se fait sous les mêmes conditions que l'agglomération avec le même type d'équipement en utilisant cependant une quantité de méthanol de 8 ml et un temps de broyage de 20 heures. Des photographies montrant la morphologie des poudres d'aluminium, de nickel, de molybdène avant et après broyage sont présentées à la figure 3.2. On y voit que les poudres commerciales sont sphériques et que le molybdène broyé est plutôt de forme irrégulière le préparant ainsi à l'agglomération mécanique.

TABLEAU 3.2: POUDRES UTILISÉES POUR L'AGGLOMÉRATION MÉCANIQUE.

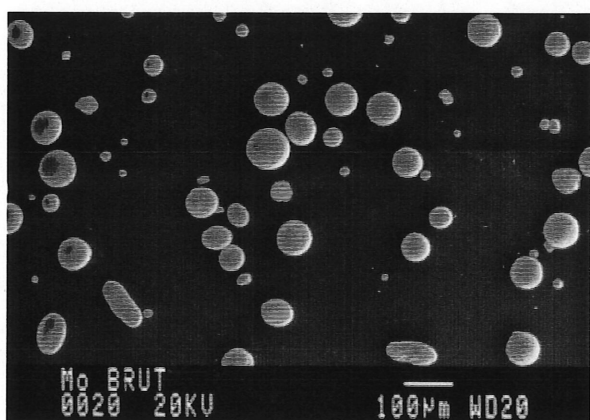
	Aluminium	Nickel	Molybdène
Fournisseur	Ampal 611 Std	Novamet 4SP-400	GTE STE-151
Pureté (%)	99,7	99,8	99,5
Diamètre moyen (μm)	38	10	24
Densité (g/cm^3)	2,7	8,9	10,2



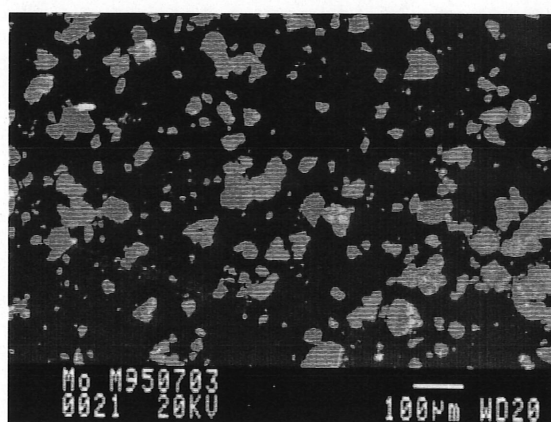
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.2: Photographies prises au MEB en électrons secondaires des poudres utilisées pour l'agglomération mécanique: (a) aluminium AMPAL, (b) nickel NOVAMET, (c) molybdène GTE et (d) molybdène après broyage.

Les paramètres utilisés pour l'agglomération mécanique et les dimensions du contenant sont montrés au tableau 3.3. De plus, à la figure 3.3, un schéma illustre le procédé d'agglomération mécanique.

TABLEAU 3.3 CARACTÉRISTIQUES OPÉRATIONNELLES DE L'AGGLOMÉRATION MÉCANIQUE.

Diamètre du pot	15,2 cm
Longueur du pot	20,3 cm
Volume du pot	3700 cm ³
Vitesse de rotation	120 RPM
Temps d'agglomération	18 heures
Quantité de méthanol	2-3 ml
Atmosphère du pot	Argon
Pression interne	145 kPa
Quantité de poudres	0,2 kg
Quantité de billes	5 kg
Ratio charge/billes	4%
Billes	Acier: 1,27 cm dia.

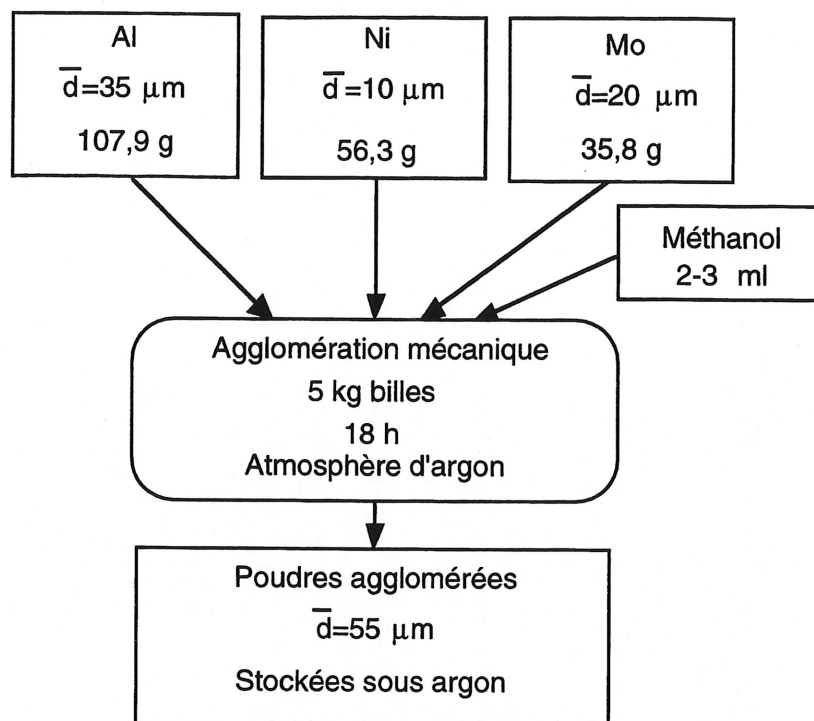


Figure 3.3 Schéma de l'agglomération mécanique pour l'alliage C.

3.2.3 Résultats

La morphologie des particules agglomérées est montrée à la figure 3.3. La photo donne une vue générale d'agglomérats de l'alliage C. Il est à remarquer que la forme finale des particules est très irrégulière et que ceci leur donne ainsi une grande surface effective les rendant vulnérables à l'oxydation de surface et peuvent également être pyrophoriques si elles sont trop fines. Les figures 3.4 et 3.5 nous montrent que l'agglomérat final représente en fait plusieurs particules qui se sont collées ensemble. La figure 3.4 montre à quel point l'agglomération mécanique agit de façon drastique sur la forme des particules. Pour ce qui est de la figure 3.5, elle a été prise en électrons rétrodiffusés et le contraste y varie en fonction du numéro atomique de l'élément observé. Les zones foncées correspondent à des régions riches en aluminium et les zones pâles, à des régions riches en nickel et en

molybdène. Cela nous permet d'observer comment les différents éléments se dispersent dans un agglomérat.

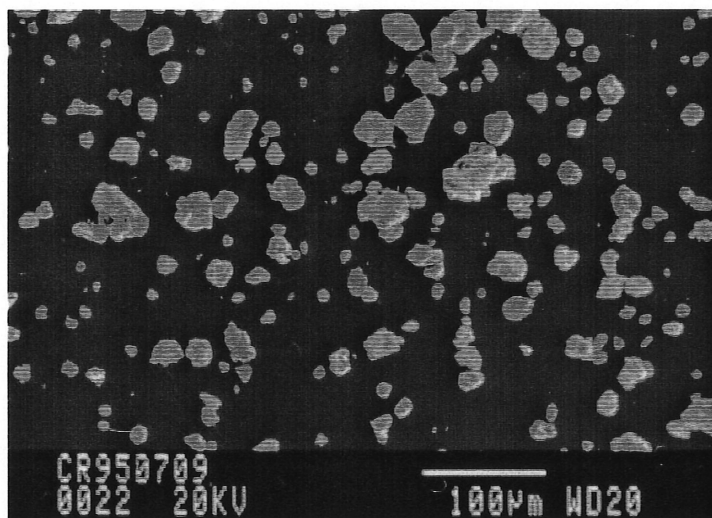
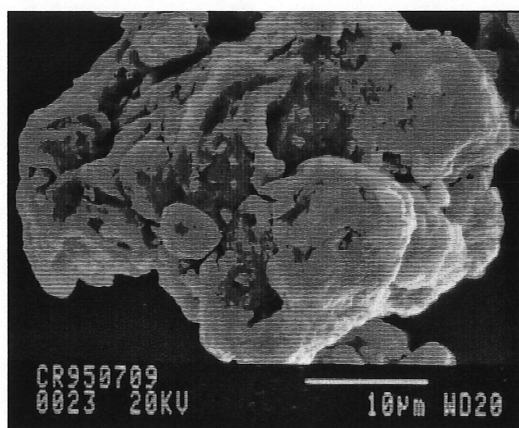
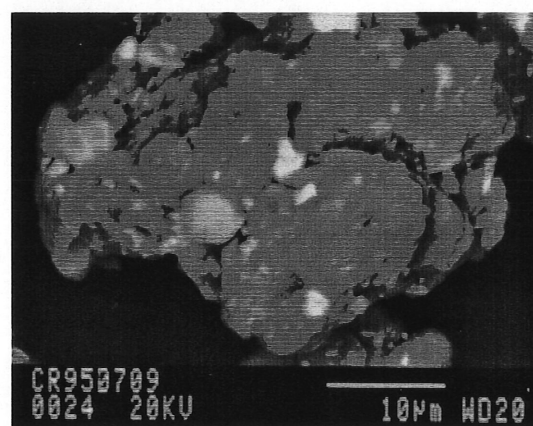


Figure 3.4: Particules agglomérées (MEB électrons secondaires).



(a)



(b)

Figure 3.5: Particules agglomérées, photos prises au MEB en: (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés.

Pour ce qui est des résultats de diffraction des rayons X, comme il a été mentionné précédemment, les spectres ont montré seulement les structures cristallines des éléments et aucun composé intermétallique n'est apparu suite à cette partie du procédé. En fait le procédé d'agglomération mécanique n'est pas, même s'il lui ressemble un peu, un procédé d'alliage mécanique.

3.3 Synthèse de l'alliage

Après avoir montré que le procédé expliqué dans la partie précédente permet d'agglomérer les particules Al-Ni-Mo, il faut avoir plus d'informations sur le système Al-Ni-Mo que les données existantes dans la littérature. C'est dans cette optique qu'il a été tenté de synthétiser pour des conditions à l'équilibre, l'alliage C.

3.3.1 Synthèse de l'alliage C à l'équilibre

L'échantillon à analyser est un bloc métallique obtenu en frittant trois poudres métalliques distinctes (aluminium, nickel et molybdène) dans un petit four à induction à une température d'environ 925°C pendant vingt minutes. Cette durée peut paraître courte mais considérant que les réactions de formation des intermétalliques sont exothermiques, il est probable que celles-ci se conduisent relativement rapidement et que le temps est suffisant pour synthétiser cet alliage à l'état de quasi-équilibre. Le four (voir figure 3.6) est gardé sous atmosphère d'argon pour éviter toute oxydation de l'alliage. La composition globale de l'alliage ainsi fritté est celle de l'alliage C.

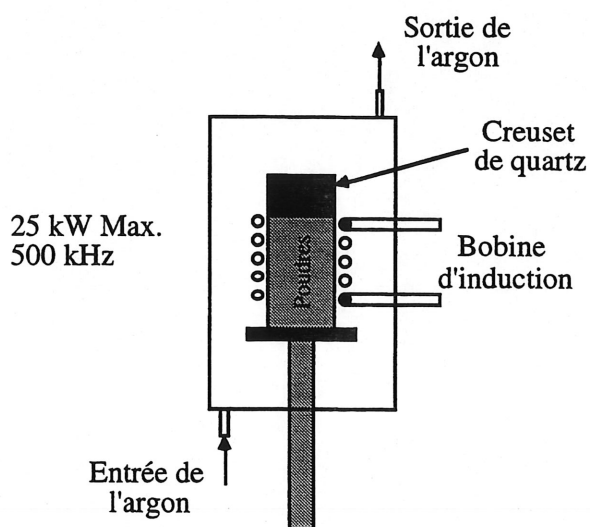


Figure 3.6: Schéma du four à induction utilisé.

L'échantillon fritté a tout d'abord été caractérisé par diffraction des rayons X. Le spectre est montré à la figure 3.7.

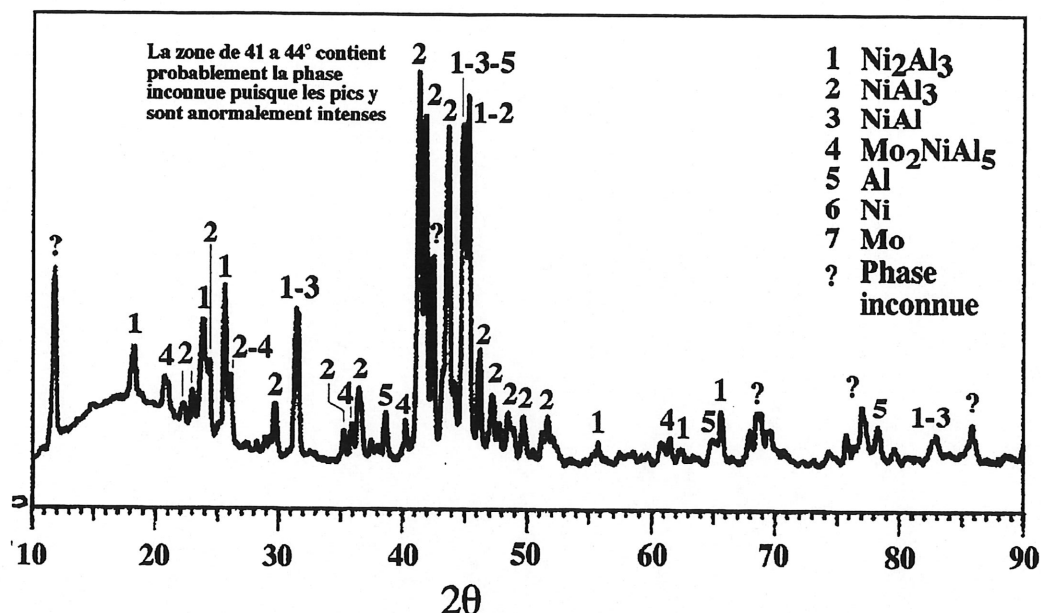


Figure 3.7: Spectre de diffraction des rayons-X de l'échantillon Al-Ni-Mo fritté.

Ce spectre de diffraction nous apprend que les phases prédominantes sont les suivantes: Ni₂Al₃, NiAl₃ et la phase N. Il reste cependant des pics non-identifiés qui pourraient correspondre à la phase X puisque celle-ci n'est pas répertoriée et qu'aucun article n'en fait mention à l'exception de celui de [MARKIV et coll., 1969] qui ne l'ont pas caractérisée par diffraction des rayons-X.

Pour continuer l'analyse des phases présentes dans cet alliage synthétisé, des mesures par microanalyses par rayons X ont été faites. Pour faciliter l'identification des phases, la figure 3.8 montre une photo en électrons rétrodiffusés de l'échantillon. Dans cette photo, trois phases se distinguent. Dans les analyses subséquentes, ces trois phases sont identifiées selon leurs teintes sur la photo:

- Phase Foncée (teinte la plus foncée)
- Phase Intermédiaire (teinte entre foncée et pâle)
- Phase Pâle (teinte la plus pâle)

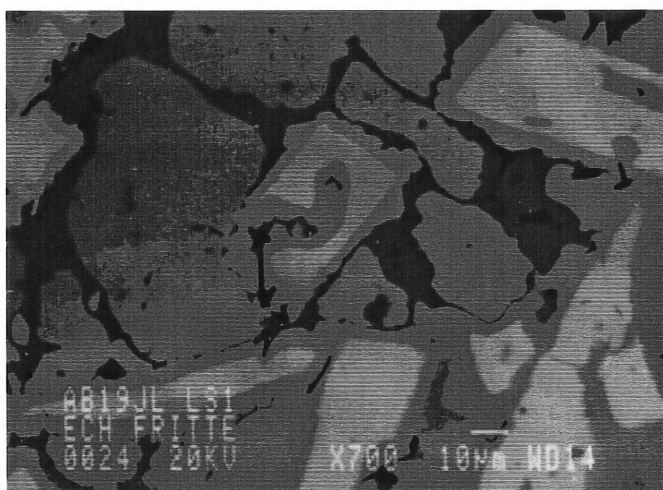


Figure 3.8: Photo prise au MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon fritté.

La technique de micro-analyse par rayons-X nécessite l'utilisation d'un standard de composition connue pour effectuer les calculs de quantification dans l'échantillon dont la composition est inconnue. De plus, les échantillons ainsi que les standards doivent posséder une surface la plus plane possible. Pour répondre à ces exigences, les trois standards ont été installés sur un bloc de laiton et ont ensuite été polis selon une procédure appropriée. La pureté de l'aluminium est de 99,9995%, celle du nickel est de 99,99% et celle du molybdène, de 99,5%.

L'échantillon sur lequel la quantification est faite est un bloc métallique qui a dû être coulé dans la résine puisqu'il est friable et se serait désagrégié facilement lors des étapes de polissage et de manipulation. Cette échantillon a été poli selon la même procédure que les standards. De plus, lors des mesures au microscope, une bande de peinture d'argent a été utilisée pour relier électriquement le bloc au porte échantillon.

Le temps d'acquisition des spectres est de 600 secondes et ceux-ci ont été pris à courant de sonde constant pour assurer leurs comparaisons. La déconvolution des spectres a été faite à partir du programme de P. Hovington du département de génie mécanique de l'Université de Sherbrooke.

Les détails des résultats sont présentés à l'annexe 3. Ils indiquent que la précision des mesures n'est pas aussi grande que souhaitée puisque les totaux des pourcentages massiques de chacune des phases ne donnent pas 100%. Cependant, ces résultats peuvent très bien être utilisés pour trouver, de façon qualitative, à quels composés intermétalliques correspondent les phases de l'échantillon.

Le tableau 3.4 présente un résumé des résultats obtenus par microanalyse. Ces résultats permettent de constater que la phase Foncée correspond à un composé intermétallique Ni-Al. Les diagrammes de phases nous mentionnaient que la présence de Ni_2Al_3 et de NiAl_3 étaient à envisager. De plus, la diffraction par rayons X mentionne l'existence des deux. Ce domaine pourrait alors correspondre à un mélange NiAl_3 et Ni_2Al_3 qui ne donne pas un contraste assez important pour qu'il soit possible de différencier ces deux phases sur la photo en électrons rétrodiffusés de la figure 3.8.

TABLEAU 3.4: COMPOSITION DES PHASES OBTENUES PAR FRITTAGE.

Elément	Phase Foncée (%)	Phase Intermédiaire (%)	Phase Pâle (%)
Al	73	79	76
Ni	27	12	3
Mo	0	9	21

La phase Intermédiaire indique une phase ternaire semblable à la phase X, identifiée par [MARKIV et coll., 1969], si on se fie aux pourcentages atomiques normalisés. Cette identification est tout à fait qualitative mais rend bien compte de la réalité. Quant à la phase Pâle, elle a tout l'air de correspondre à la phase N en utilisant le même raisonnement que précédemment.

3.3.2 Synthèse par plasma H.F. de la poudre agglomérée

Pour synthétiser l'alliage C, nous avons choisi d'utiliser la technologie des plasmas, plus particulièrement les plasmas hautes fréquences (H.F.). Avant d'expliquer la technique utilisée, une brève description de la génération et de l'équipement des plasmas H.F. est faite.

Il existe plusieurs façons pour générer un plasma. Les plus courantes sont avec une torche DC, un arc transféré (DC) et aussi à l'aide d'un générateur haute fréquence (H.F.). Comme mentionné ci-haut, il sera uniquement question du plasma inductif à l'exception de quelques comparaisons pour mettre en relief les avantages des plasmas H.F.

Le plasma H.F. se différencie des autres types de génération de plasma parce qu'il n'y a pas d'arc électrique pour créer le plasma. Le gaz plasmagène est ionisé par une bobine inductive, tout comme dans la métallurgie, on chauffe un métal par induction.

A la figure 3.9, on peut voir une installation pour générer le plasma inductif. Il y a tout d'abord le générateur qui alimente électriquement la torche placée sur le dessus

du réacteur. La poudre est alimentée grâce à un système pneumatique où le débit de poudre est régularisé en changeant la vitesse de rotation d'une vis d'Archimède placée au fond du réservoir. Enfin, il y a un système de nettoyage des gaz et le système de pompe à vide [BOULOS, 1985, 1992].

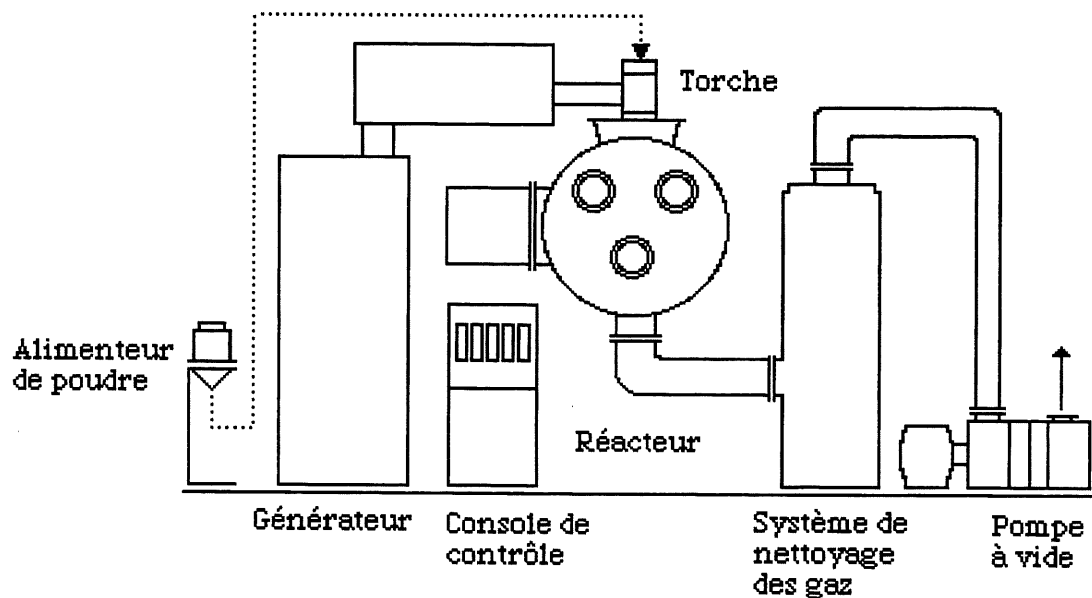


Figure 3.9: Installation pour dépôt par plasma inductif [BOULOS, 1992].

Pour générer un plasma H.F., on utilise une torche comme celle montrée à la figure 3.10. Cette torche est composée d'une bobine qui crée un champ magnétique. Ce champ magnétique induit à son tour des courants de Foucault qui chauffe le gaz plasmagène. Le gaz, partiellement ionisé, forme un jet de plasma de faible vitesse (30 à 60 m/s) ayant, dans les zones les plus chaudes, une température moyenne entre 8000 et 10000 K [BOULOS, 1992]. Cette bobine entoure un tube en céramique. La torche, tout comme la sonde qui sert à injecter les poudres, est refroidie à l'eau. Sur la figure 3.10, les différents gaz d'entrée sont identifiés comme suit:

- Q_1 représente le gaz porteur i.e. le gaz qui entraîne axialement les poudres au centre de la décharge;
- Q_2 est le gaz central servant à stabiliser l'arc ayant une composante de vitesse tangentielle;
- Q_3 est le gaz de gainage qui sert à refroidir la paroi du tube de confinement du plasma et à la protéger des hautes températures produites par la décharge.

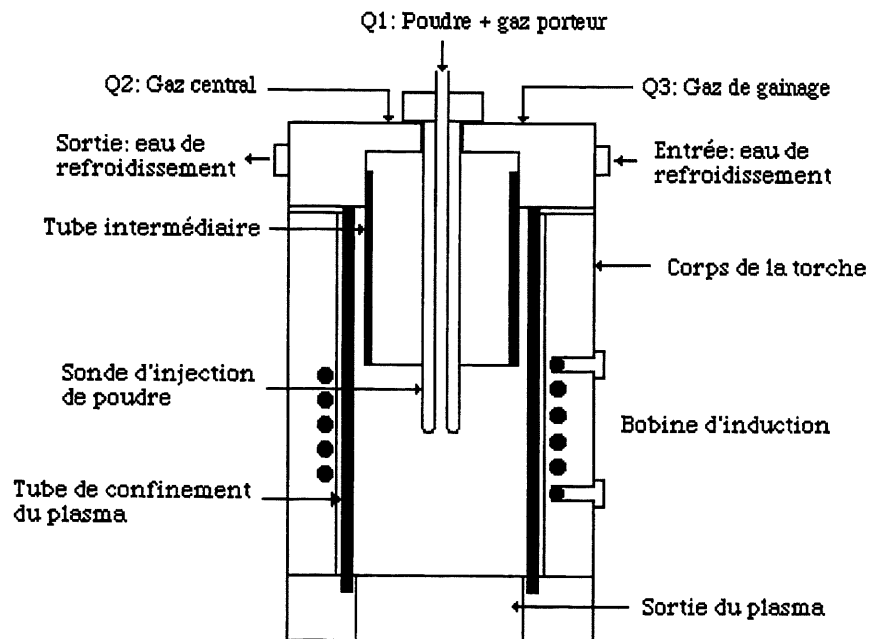


Figure 3.10: Torche à plasma inductif [BOULOS, 1992].

Les gaz plasmagènes utilisés varient d'une utilisation à une autre. Habituellement, l'argon, l'azote, l'air ou un mélange argon/hydrogène servent comme gaz. Le choix du gaz repose en grande partie sur le type d'atmosphère (oxydante, neutre ou réductrice) que l'on veut utiliser. Les propriétés thermiques des mélanges des gaz plasmagènes sont aussi considérés. Pour notre application, l'utilisation d'un gaz inerte facile à ioniser est nécessaire et le choix s'est porté sur l'argon auquel un

peu d'hydrogène est ajouté pour augmenter la conductivité thermique du plasma et ainsi, assurer un meilleur transfert calorifique entre le plasma et les particules à traiter.

Pour ce qui est de la sonde, sa hauteur se doit d'être choisie de façon judicieuse. Si elle est située au-dessus du premier enroulement de la bobine, ceci produit une déposition excessive des poudres sur les parois du tube de confinement du plasma et pourrait même occasionner sa destruction. Si la sonde est trop basse, cela augmente le refroidissement du plasma et diminue le temps de résidence des particules au sein de la décharge [BOULOS, 1992]. Bref, la position de la sonde est critique en raison de la complexité de la distribution de l'écoulement dans la région de la décharge.

Le montage expérimental utilisé pour effectuer cette synthèse est montré à la figure 3.11. Les poudres produites précédemment par le procédé d'agglomération mécanique sont injectées par la sonde au sein du plasma H.F. Le transfert calorifique fait en sorte de fondre les particules et ainsi amorcer les réactions exothermiques de formations des composés intermétalliques. La forme cylindrique et allongée du réacteur permet aux particules liquides de se refroidir et de se solidifier en vol. Ainsi, elles conservent leur forme sphérique permettant d'obtenir des particules solides sphéroïdisées. Les particules sont récupérées en trois endroits: la fraction principale en bas du réacteur, la fraction du cyclone en dessous du cyclone et la fraction des filtres métalliques. Enfin, une petite quantité est perdue dans le système de pompe à vide puisque les poudres plus fines que 5 microns peuvent passer au travers des filtres en début de synthèse.

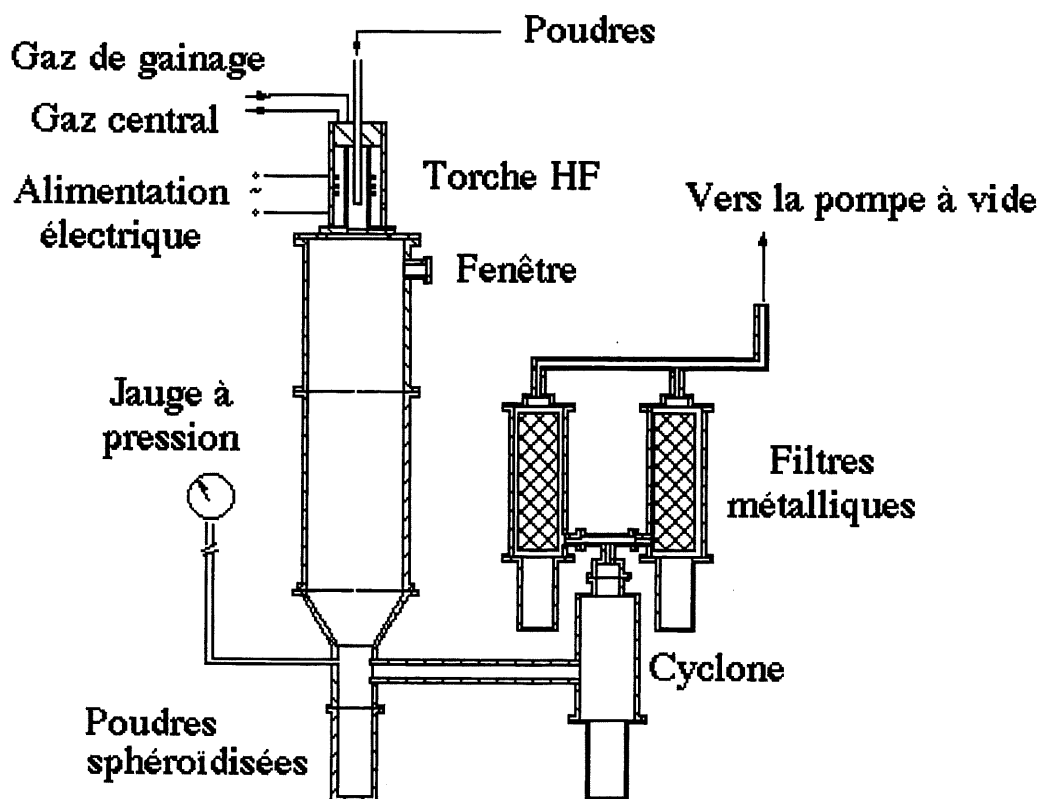


Figure 3.11: Schéma du montage expérimental.

Le choix des paramètres pour faire la synthèse par plasma H.F. s'est fait de façon logique. Le choix du gaz plasmagène s'est porté sur l'argon, gaz facilement ionisable, mélangé avec un peu d'hydrogène pour augmenter la conductivité thermique du plasma. La pression intérieure de la chambre a été choisie pour être légèrement négative pour favoriser le refroidissement des particules en vol tout en conservant des conditions propices à l'ionisation du gaz. Quant à la puissance, des essais à deux niveaux différents (15 et 25 kW) ont été faits pour trouver la quantité de chaleur qu'on doit transférer aux particules pour initier et assurer la formation des composés intermétalliques, sans vaporiser l'aluminium.

Le choix entre ces deux niveaux de puissance s'est fait en analysant les spectres de diffraction des rayons-X des particules synthétisées sous ces conditions.

Les spectres sont montrés à la figure 3.12. On tente ici d'obtenir des poudres contenant le plus possible d'intermétalliques. L'observation des spectres permet de voir que la présence des phases Ni_2Al_3 et Mo_2NiAl_5 en comparaison avec les éléments Al, Ni et Mo est plus élevée dans le cas d'une puissance de 25 kW que celle de 15 kW. C'est ce qui a été utilisé pour justifier l'utilisation d'un niveau de puissance de 25 kW.

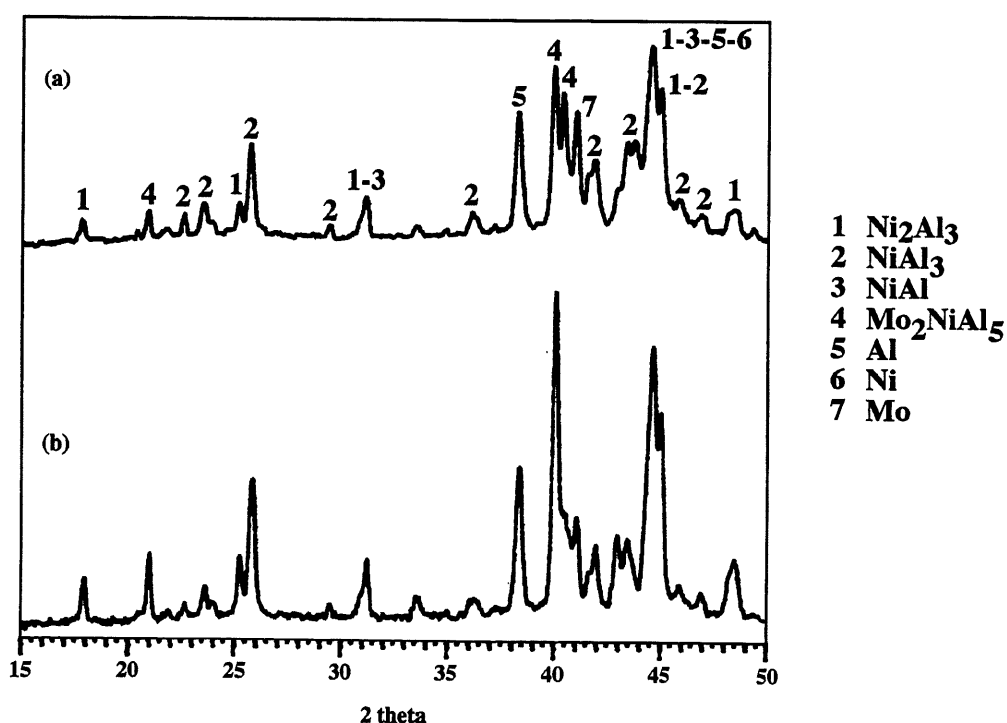


Figure 3.12: Spectres de diffraction des rayons-X des poudres synthétisées à deux niveaux de puissance: (a) 15 kW et (b) 25 kW.

Les poudres agglomérées ont donc été synthétisées par plasma H.F. en utilisant les paramètres d'opération montrés au tableau 3.5.

TABLEAU 3.5: PARAMÈTRES D'OPÉRATION DE LA SYNTHÈSE PAR PLASMA H.F.

Torche	Tekna PL-50
Gaz plasmagènes (STP) (l/min)	
Gainage: Argon	90
Hydrogène	4
Central: Argon	47
Porteur: Argon	4
Voltage de la plaque (kV)	6,6 (5,0)*
Courant de la plaque (A)	4,0 (3,0)*
Puissance (kW)	26,4 (15,0)*
Pression (kPa)	67

*Note: Les valeurs entre parathèses correspondent au niveau de puissance de 15 kW utilisé lors de l'ajustement des paramètres.

L'analyse élémentaire des poudres a permis de vérifier leur homogénéité en fonction de la granulométrie. Ces mesures ont été prises à l'aide de la technique d'analyse chimique par activation neutronique à l'École Polytechnique de Montréal.

Cette analyse s'est faite en considérant 7 fractions granulométriques de 45 μm à 106 μm en utilisant la série de tamis standard de Tyler. La figure 3.13 montre les valeurs des compositions des différents éléments ainsi que le pourcentage massique représentant chacune des fractions considérées. Il faut tout d'abord noter que l'exactitude de ce type d'analyse est de 5% comme l'illustre les barres d'erreurs associées aux mesures. De plus, chacun des points a été obtenu à partir d'une

moyenne de trois mesures. Pour ce qui est des résultats proprement dits, ceux-ci montrent que chacune des classes granulométriques respectent la composition nominale et qu'il faut donc les considérer de même composition. Cependant, la quantité d'aluminium des fractions $<45\ \mu\text{m}$ et $>106\ \mu\text{m}$ est légèrement plus faible que celle des autres classes. Ce faible déficit peut s'expliquer par la vaporisation préférentielle de particules fines riches en aluminium et non-agglomérées, quantité qui se retrouve alors dans la fraction du cyclone et des filtres. Quant à la fraction de particules plus grosses ($>106\ \mu\text{m}$), la plus faible quantité d'aluminium est probablement le résultat du procédé d'agglomération mécanique. Ces résultats d'activation neutronique ont aussi démontré que la fraction globale inférieure à $45\ \mu\text{m}$ et supérieure à $106\ \mu\text{m}$ possède une composition plus uniforme représentant une poudre potentiellement de meilleur qualité pour la fabrication des revêtements.

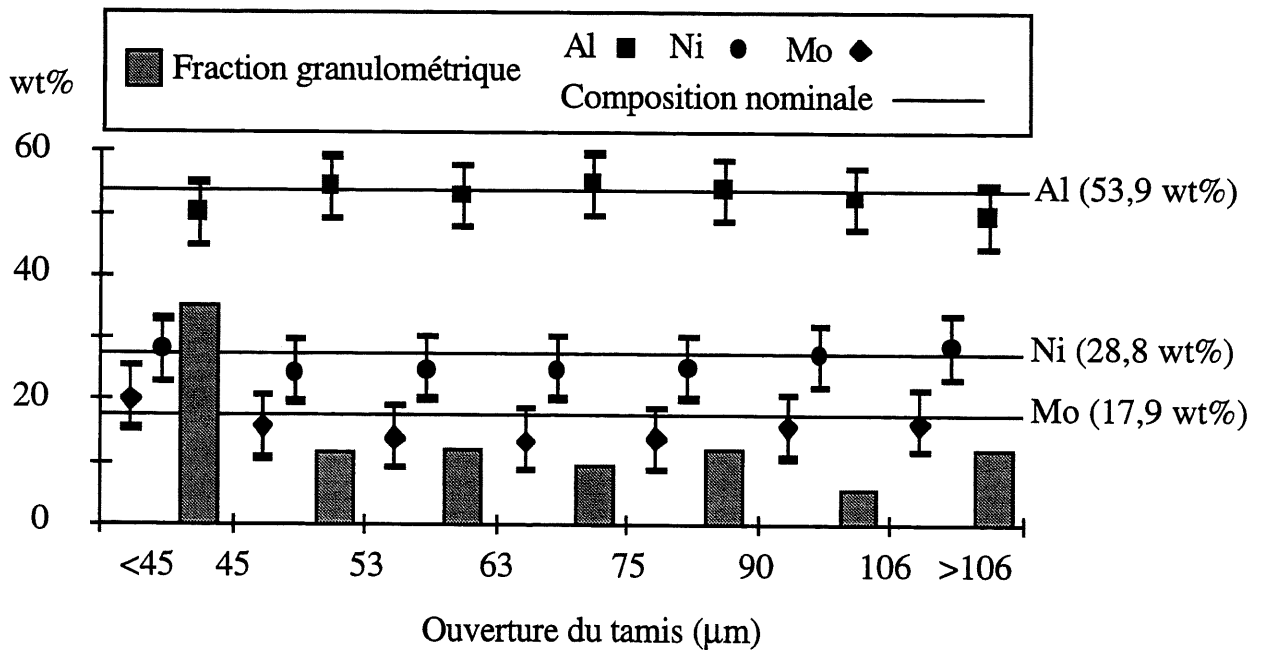


Figure 3.13: Analyse élémentaire de la poudre alliée (alliage C).

Les résultats d'analyse élémentaire montrés précédemment ont été obtenus à partir de poudres dont les caractéristiques ont été présentées au tableau 3.2. Pour montrer l'influence de la taille initiale des particules avant l'agglomération mécanique sur l'homogénéité des poudres synthétisées, les résultats d'essais initiaux sont montrés à la figure 3.14. Les poudres initiales utilisées étaient les mêmes à l'exception du nickel dont le diamètre moyen des poudres était de $52\text{ }\mu\text{m}$ et tous les autres paramètres de l'agglomération mécanique et de la synthèse par plasma H.F. étaient semblables. Comme l'analyse élémentaire faite par activation neutronique le démontre, la poudre synthétisée obtenue ainsi ne peut être considérée de composition homogène, car les variations entre les classes granulométriques quant aux pourcentages des divers éléments, sont significativement différents des compositions nominales. Cette hétérogénéité de la poudre produite s'explique en grande partie par le fait que l'agglomération mécanique requiert pour produire des agglomérats de qualité un élément très ductile faisant en sorte "d'aggriper" les particules de plus petits diamètres possédant une limite élastique plus élevée. Dans ce cas, les particules de nickel étaient de trop gros diamètres par rapport à l'aluminium et nuisaient au bon déroulement de l'agglomération. C'est ce qui nous avait conduit à utiliser une poudre de nickel de diamètre de $10\text{ }\mu\text{m}$ à la suite de l'étude.

L'analyse de la composition par activation neutronique a aussi permis de déterminer quelles sont les impuretés que contiennent les poudres après l'agglomération mécanique. En effet, le fer provenant du pot et des billes d'acier utilisées pour faire l'agglomération mécanique peut contaminer les poudres. Les résultats, montrés au tableau 3.6 identifient les impuretés présentes et confirment que le fer n'en fait pas partie. De plus, lorsqu'on observe les billes utilisées pour faire l'agglomération mécanique, elles sont entièrement recouvertes de poudres agglomérées évitant ainsi de contaminer les agglomérats.

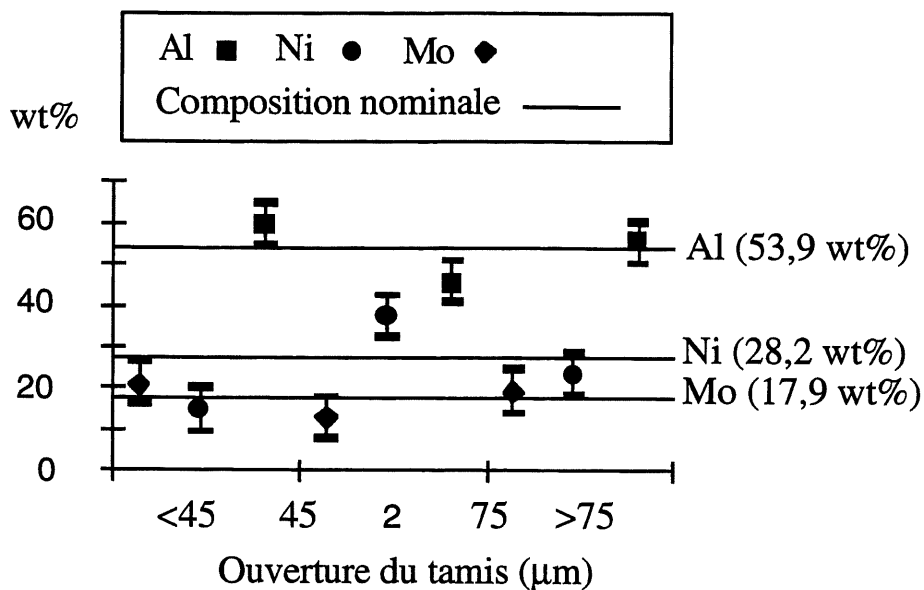


Figure 3.14: Analyse élémentaire d'une poudre alliée (alliage C) obtenue à partir d'un nickel de diamètre moyen de 53 μm .

La morphologie des particules de poudres alliées synthétisées est présentée à la figure 3.15 où il est possible de voir plusieurs particules d'alliage C. En général, les particules sont sphériques et semblent denses. Pour mieux vérifier cet aspect de densité, une photo d'une particule unique est présentée à la figure 3.16 et vient ainsi confirmer l'observation initiale.

TABLEAU 3.6: IMPURETÉS PRÉSENTES DANS LA POUDRE AGGLOMÉRÉE.

Impuretés	Quantité (ppm)
W	900
Cr	200
Co	200
Na	200
V	50
Mn	30
Sb	5

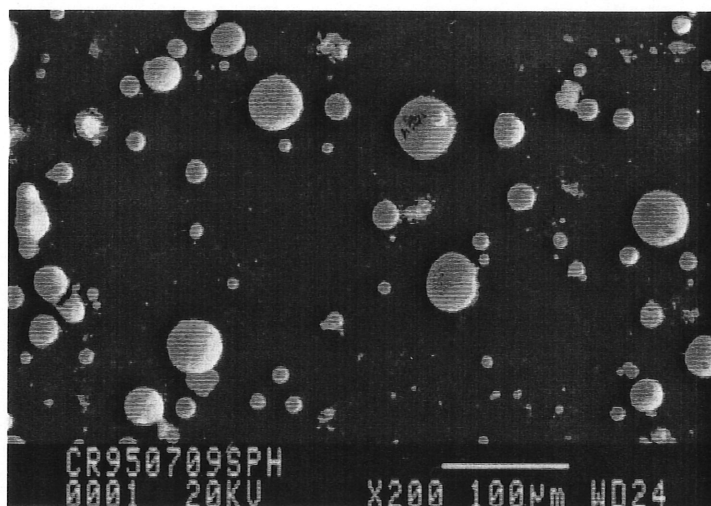


Figure 3.15: Photo prise au MEB en électrons secondaires montrant une vue générale de particules de poudres d'alliage C synthétisées.

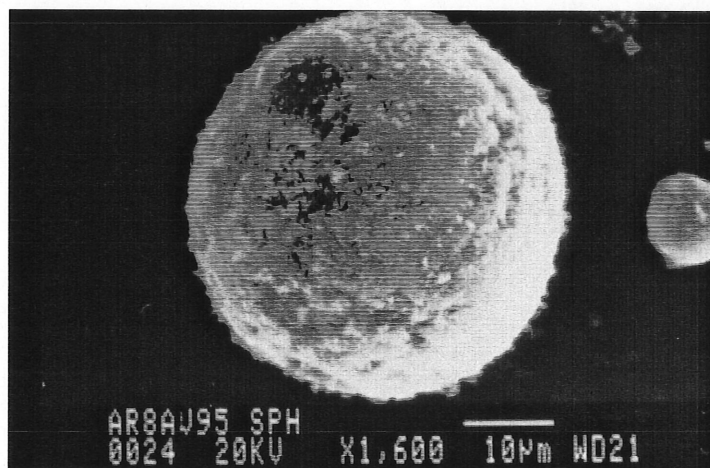


Figure 3.16: Photo prise au MEB en électrons secondaires montrant une particule de poudres d'alliage C synthétisée.

L'analyse par diffraction des rayons-X des composés intermétalliques obtenus par la synthèse par plasma H.F. est présentée à la figure 3.17. Cette analyse a permis d'identifier les phases contenues dans la poudre et ce, en utilisant non seulement les cartes JCPDS mais aussi les informations qui se trouvent dans l'article de [SCHILLER et coll., 1995]. Les composés principaux sont: Ni_2Al_3 , NiAl_3 , NiAl , Mo_2NiAl_5 et également les éléments purs. On constate donc que les deux phases améliorant les propriétés électrochimiques (Ni_2Al_3 et Mo_2NiAl_5) qui sont identifiées à la section 2.2 sont présentes dans la poudre produite.

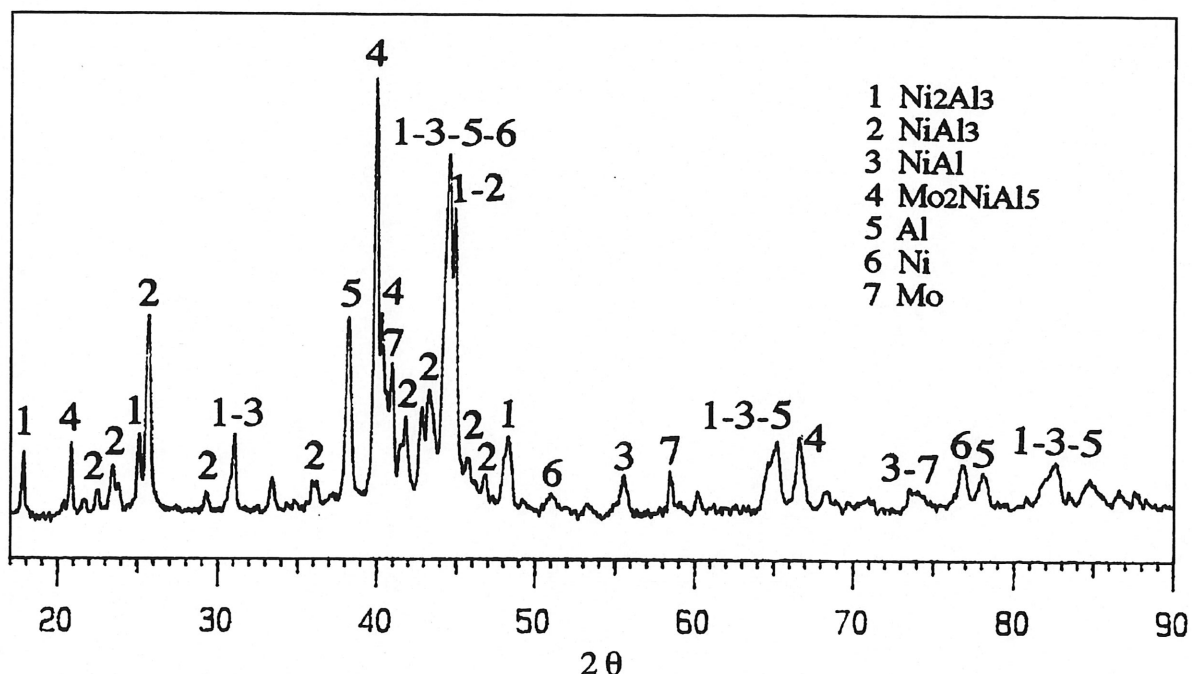


Figure 3.17: Spectre de diffraction de l'alliage C synthétisé.

Pour continuer l'analyse des composés intermétalliques que peut contenir la poudre synthétisée, la figure 3.18 montre une photo prise en électrons rétrodiffusés au microscope électronique à balayage. On y voit les différentes zones qu'occupent les intermétalliques. Ceux-ci sont bien dispersés mais une micro-ségrégation y est

présente. Ce type de ségrégation était cependant prévisible vu la technique de fabrication des poudres utilisées. Une technique conventionnelle où l'alliage liquide est atomisé ne présente pas ce phénomène puisqu'une homogénéisation a été faite au stade de la fusion. Dans notre cas, les poudres initiales n'étaient même pas alliées et c'est la synthèse qui a produit les intermétalliques. L'homogénéisation se produira donc au stade de la déposition. De plus, des dendrites sont facilement visibles démontrant une solidification pas trop rapide. On peut donc présumer que la solidification de la particule se fait tout le long du réacteur de sphéroïdisation.

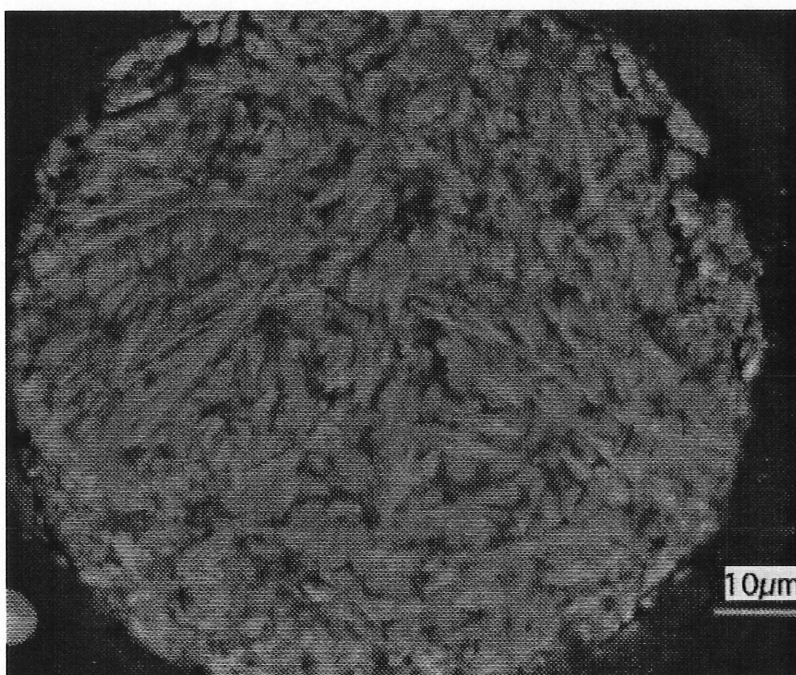


Figure 3.16: Photo prise au MEB en électrons rétrodiffusés d'une particule d'alliage C.

3.4 Optimisation de la composition

Dans le but de trouver la meilleure proportion des éléments que doit contenir le revêtement allié, nous avons décidé d'optimiser la composition de celui-ci. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs, notamment ceux de [KAYSER et coll., 1991, 1992] pour se donner un point de départ. Nous avons également considéré les phases favorables (voir 2.2.4) et certains autres critères. Cette optimisation s'est faite en utilisant la poudre synthétisée, en la compactant pour en faire des cathodes et considérant la surtension comme variable à minimiser en appliquant la méthode des surfaces de réponses. De plus, une étude quant à l'influence de la composition sur la quantité des composés intermétalliques contenus dans la poudre synthétisée a été réalisée.

3.4.1 Choix d'une méthode statistique

Pour optimiser la composition du revêtement, il nous faut utiliser une méthode statistique la plus appropriée possible pour notre cas. Cette méthode doit tenir compte que les variables représentant les pourcentages de chacun des éléments sont dépendantes les uns des autres puisque leur somme égale un.

Suite à plusieurs lectures, il semble que la méthode statistique d'optimisation par les surfaces de réponses, et plus particulièrement les surfaces de réponses appliquées aux mélanges, soit la plus appropriée.

La technique des surfaces de réponses est une combinaison d'une méthode mathématique et statistique utilisée dans le but de modéliser et d'analyser une réponse d'intérêt qui est influencée par plusieurs variables, et où l'objectif est

d'optimiser celle-ci [MONTGOMERY, 1991]. Cette réponse peut par la suite être présentée sous forme graphique, comme une carte topographique. Et grâce à cette carte topographique, on peut trouver le point où la combinaison des variables donnent la réponse maximum ou minimum dépendant des cas.

Habituellement, lorsqu'on optimise une réponse, les variables sont indépendantes les unes des autres. Dans le cas des mélanges, ces variables dépendent les unes des autres. Par exemple, si nous avons trois substances (A, B et C) que l'on veut optimiser en fonction d'une réponse particulière, on sait que la somme des fractions des constituants du mélange doit égaler un. Cette situation fait donc en sorte de limiter les diverses possibilités quant aux combinaisons et fait donc apparaître un cas particulier.

Pour notre expérience, il faut choisir le modèle mathématique à utiliser. Il faut minimiser le nombre d'alliages différents à produire mais en gardant un modèle statistique de surface réponse assez précis. On doit donc à cet effet rejeter le modèle linéaire qui comporte seulement trois compositions puisqu'il nous donne seulement le profil d'un plan et exclut toutes courbures au niveau de la surface tracée. Le modèle quadratique quant à lui nous demande de fabriquer six alliages différents, ce qui nous permet d'avoir une certaine courbure. Quant aux modèles d'ordre supérieur, on doit les rejeter puisque la quantité d'alliages à produire serait trop considérable. Le choix s'est donc porté sur le modèle quadratique et ses six compositions différentes.

Etant donné que la zone considérée est une sous-région de toutes les possibilités de compositions (de 0 à 100%), la façon de procéder la plus simple est d'introduire des pseudo compositions. Cette façon de procéder fait en sorte de ramener le problème à un problème standard en considérant les valeurs de

compositions minimums étant égales à 0, les valeurs maximales égales à 1 et les valeurs intermédiaires égales à 0,5.

3.4.2 Choix des compositions

Pour établir la plage des compositions à étudier, les travaux de [KAYSER et coll., 1991] furent utilisés (voir section 2.2) avec l'alliage C comme point de départ. Le choix des compositions a été abordé en considérant deux aspects. Le premier est jusqu'à combien il est possible d'augmenter la quantité relative d'aluminium et le second aspect porte sur l'influence du ratio Ni/Mo et sur les propriétés du revêtement. Ce ratio importe puisque dans le revêtement de nickel de Raney dopé au molybdène, l'aluminium est lixivié et fait en sorte de laisser place à une structure poreuse. Il reste donc le nickel et le molybdène comme éléments catalyseurs d'où l'influence de ce ratio.

Ce sont ces deux différents aspects qui ont permis d'arriver à choisir la zone de composition comme le montre la figure 3.19. Le tableau 3.7 présente la correspondance entre les valeurs de composition réelle et les pseudo-compositions.

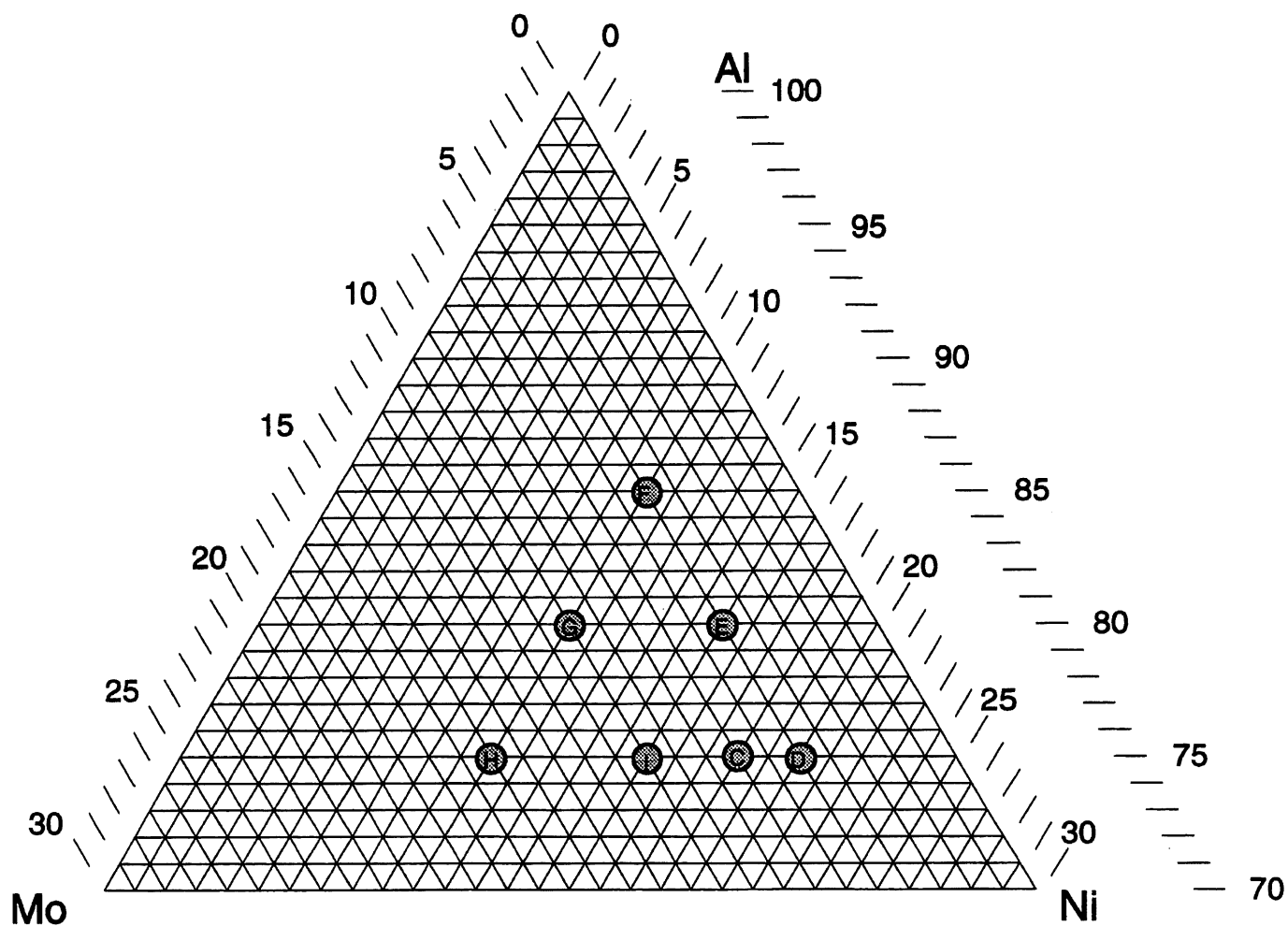


Figure 3.19: Diagramme des compositions choisies.

TABLEAU 3.7: CORRESPONDANCE DES COMPOSITIONS ET PSEUDO-COMPOSITIONS.

Alliages	Compositions			Pseudo-compositions		
	%Al	%Mo	%Ni	Al (x_1)	Mo (x_2)	Ni (x_3)
C	75	7	18	0	0,2	0,8
D	75	5	20	0	0	1
E	80	5	15	0,5	0	0,5
F	85	5	10	1	0	0
G	80	10	10	0,5	0,5	0
H	75	15	10	0	1	0
I	75	10	15	0	0,5	0,5

Le modèle statistique pour des mélanges de trois éléments et pour un design quadratique comportant six compositions est le suivant [CORNELL, 1990]:

$$\hat{y}(x) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

où $b_1 = \hat{y}_1$

$$b_2 = \hat{y}_2$$

$$b_3 = \hat{y}_3$$

$$b_{12} = 4 y_{12} - 2(y_1 + y_2)$$

$$b_{13} = 4 y_{13} - 2(y_1 + y_3)$$

$$b_{23} = 4 y_{23} - 2(y_2 + y_3)$$

et la nomenclature utilisée est:

x_1 = Pseudo-composition d'aluminium

x_2 = Pseudo-composition de molybdène

x_3 = Pseudo-composition de nickel

y_u = Réponse

\hat{y}_u = Moyenne des réponses pour une même composition

\bar{y} = Moyenne des réponses

3.4.3 Résultats et analyses de l'optimisation statistique

Comme il a été mentionné précédemment, l'optimisation s'est faite en utilisant une variable électrochimique, plus particulièrement la surtension. Ces différents résultats électrochimiques ont été obtenus par le laboratoire de Chimie de l'Université de Sherbrooke. Les résultats et les façons de les obtenir paraîtront sous peu dans un mémoire de maîtrise écrit par Y. Grégoire, étudiant à la maîtrise au département de Chimie de l'Université de Sherbrooke sous la direction du professeur A. Lasia. Les poudres Al-Ni-Mo, synthétisées par plasma H.F., ont été compactées avec de la poudre de nickel (ratio poids 1:1). Ces pastilles compactées ont ensuite été activées et testées. L'électrolyse s'est faite sous une densité de courant de 250 mA/cm² durant trois jours. Ce sont les résultats de surtension de ces essais qui ont été utilisés pour optimiser la composition de l'alliage Al-Ni-Mo. Les poudres utilisées dans ces essais ont été synthétisées de la même façon que dans la partie précédente. Cependant, lors de l'agglomération de ces poudres, une quantité de 3 ml de méthanol a dû être employée puisque les poudres ayant des compositions différentes de celle de l'alliage C présentaient une suragglomération et étaient difficilement récupérables. L'alliage C a donc été préparé en utilisant 3 ml de méthanol pour ces essais et ainsi faciliter la

comparaison. Quant à l'alliage F, sa grande quantité d'aluminium a nécessité une quantité de méthanol de 4 ml pour assurer sa récupération.

Les calculs statistiques ont été faits selon la méthode suggérée par [CORNELL, 1990]. Quant aux surfaces de réponses, elles ont été tracées à l'aide du logiciel E-CHIP. Il est à noter que les résultats de surtensions présentés sont en millivolts.

Modèle statistique pour la surtension:

$$\hat{y}(x) = 0,055x_1 + 0,095x_2 + 0,43x_3 + 5,55 \times 10^{-17}x_1x_2 - 0,43x_1x_3 - 0,47x_2x_3$$

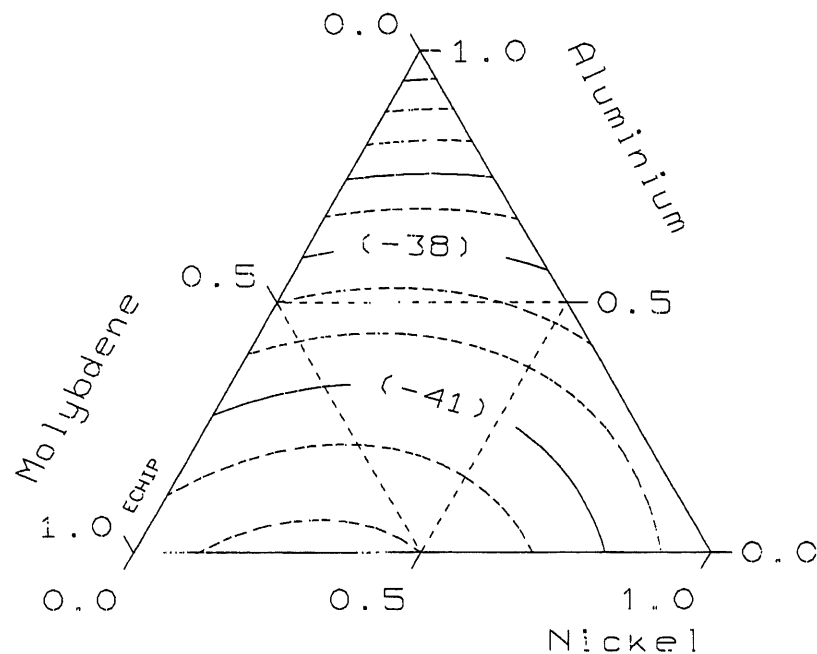


Figure 3.20: Tracé de la surface de réponse pour la surtension.

Avant d'interpréter les résultats de l'analyse statistique, il faut tout d'abord déterminer si celle-ci est juste. C'est à cet effet que l'analyse de variance est présentée à l'annexe 4. Cette analyse fait en sorte de calculer de façon statistique si la dispersion des données ne représente pas en fait un plan horizontal ou si la surface

de réponse modélisée représente une tendance réelle. D'une façon mathématique, si la surface est un plan, la fonction $\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_{23} x_2 x_3 = \beta$ (i.e. $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta$, $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$). De plus, le test statistique repose sur les hypothèses standards que les erreurs sont indépendantes et distribuées normalement. Pour le cas de la surtension, il est possible d'établir que la surface modélisée est une tendance réelle puisque $F_{0.05,5,5} = 5,05$, ce qui est inférieur à 11,03 pour un niveau de confiance de 95%. Et même pour un niveau de confiance de 99%, $F_{0.01,5,5} = 10,97$, ce qui est toujours inférieur à 11,03. De plus, il est possible d'utiliser la surtension de l'alliage C trouvée par expérimentation et de la comparer à celle du modèle statistique. La surtension expérimentale de l'alliage C est de -39 mV et un intervalle de confiance de 95% du modèle donne une surtension entre -44,3 et -38,5 mV.

Après avoir établi que la surface de réponse trouvée représente une tendance réelle, il est possible d'évaluer ces résultats. La surface de réponse nous indique que dans la zone considérée, l'alliage F constitue la composition qui donne une surtension la plus faible.

Ces résultats font aussi ressortir des réponses aux questions qui avaient préalablement été posées. La première était jusqu'à combien il est possible d'augmenter la quantité relative d'aluminium sans en contrepartie obtenir un alliage très réactif mais fortement instable. Nos résultats tendent à démontrer qu'une quantité jusqu'à 85 at.% d'aluminium peut être utilisée. On se souvient que dans les études antérieures de [KAYSER et coll., 1992], ils s'étaient limités à 75 at.%.

La seconde question concernait le ratio Ni/Mo. Même s'il est plus difficile d'évaluer ce phénomène, car il paraît être plus subtil que l'effet de l'aluminium, il semble que pour obtenir une surtension faible, il faut que l'alliage contienne une

certaine quantité de molybdène (quelques pourcents) mais au-delà de cette quantité, il n'y a pas d'effets importants.

Ces résultats tiennent uniquement compte des résultats de surtension et non pas de la durée de vie de l'électrode produite. Il pourrait donc être important de considérer la durée de vie de l'électrode comme un facteur aussi important que la surtension et tenir compte ainsi des deux paramètres lors de travaux ultérieurs.

Les pages suivantes présentent une analyse des phases en utilisant la technique des surfaces de réponses pour évaluer l'effet des éléments individuels sur les composés intermétalliques produits. De plus, des résultats de granulométrie des poudres produites sont montrés et quelques remarques sur la morphologie des alliages produits sont faits.

L'analyse des phases s'est effectuée en utilisant la technique des surfaces de réponses. Ceci permet de voir l'influence de la composition sur les phases produites dans les poudres. Pour arriver à obtenir une réponse quantitative et ainsi pouvoir utiliser une technique d'analyse mathématique, des rapports d'intensité des pics de diffraction-X furent utilisés. Le bruit de fond fut soustrait des intensités absolues. Les pics de diffractions furent choisis de façon isolée, c'est-à-dire pour qu'il n'y ait pas plusieurs pics ensembles: pour Ni_2Al_3 , le pic à 18° (2θ), pour Mo_2NiAl_5 , le pic à 40° (2θ) et pour Al, le pic à $38,5^\circ$ (2θ). Les résultats de rapports de pics sont présentés à l'annexe 5.

Les calculs des analyses de variances pour les quatre différents cas sont montrés à l'annexe 5. Les surfaces de réponses correspondantes sont présentées aux figures 3.21 et 3.22.

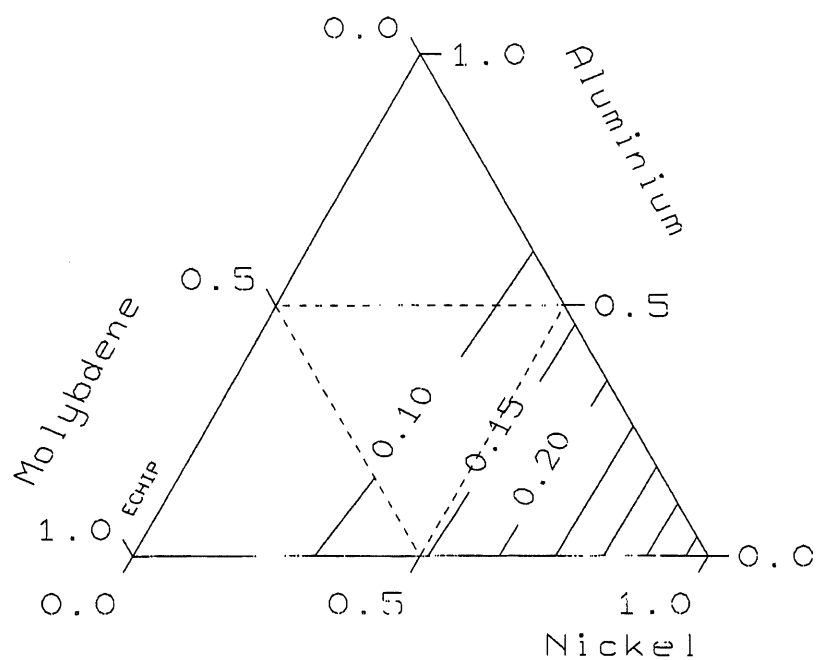


Figure 3.21: Tracé de la surface de réponse $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}$.

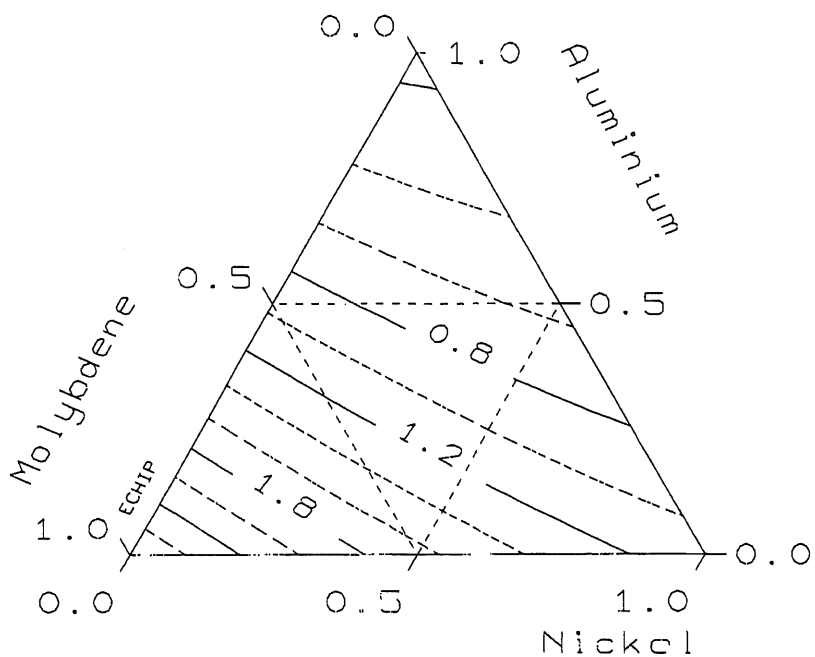


Figure 3.22: Tracé de la surface de réponse $\text{Mo}_2\text{NiAl}_5/\text{Al}$.

Les analyses de variances permettent ici aussi de déterminer si les tendances observées représentent des tendances réelles. En utilisant les mêmes valeurs du ratio F puisque les valeurs de degrés de liberté sont les mêmes, il ressort que toutes les surfaces représentent des tendances réelles non seulement pour un niveau de confiance de 95% mais aussi à 99%.

Il est possible d'analyser les surfaces de réponses produites. La surface de réponse $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}$ (voir figure 3.21) permet de voir que la composition produisant le plus de Ni_2Al_3 est l'alliage D. Cet alliage contient en fait la plus grande quantité de nickel par rapport aux autres. Lorsqu'on augmente la quantité d'aluminium, la quantité de Ni_2Al_3 diminue progressivement. Quant à l'effet du molybdène, son influence n'est pas très importante puisque les iso-intensités suivent des tracés parallèles en direction de l'axe du molybdène.

La surface de réponse $\text{Mo}_2\text{NiAl}_5/\text{Al}$ (voir figure 3.22) montre que la composition produisant le plus de Mo_2NiAl_5 est l'alliage H. Lorsque nous augmentons la quantité d'aluminium, la quantité de la phase ternaire diminue de façon constante. Mais si on augmente la quantité de nickel, il y a une diminution moins prononcée.

Bref, il est possible de déterminer globalement l'effet de la composition sur les phases produites pour notre système et surtout pour des conditions de chauffage et de refroidissement qui sont particulières aux plasmas H.F. En fait, les relations de base du diagramme de phase présenté en 2.2.4 sont respectées. On y retrouve les mêmes effets quant aux contenus des composés Mo_2NiAl_5 et Ni_2Al_3 en fonction des compositions choisies. La quantité de Ni_2Al_3 augmente lorsque la quantité de nickel augmente et la quantité de Mo_2NiAl_5 augmente lorsque la quantité de molybdène

augmente. Donc, globalement, il n'y a rien de particulier qui se produit sous les conditions du plasma H.F. par rapport aux composés intermétalliques obtenus.

Pour continuer l'analyse des surfaces de réponses obtenues à partir des rapports d'intensités des pics de diffraction-X, il est possible d'utiliser les résultats de l'alliage C et de vérifier ceux-ci avec ceux trouvés sur les surfaces de réponses. Dans ce cas-ci, les intervalles de confiance montrent des écarts de plus ou moins 25%. Ceci démontrant que les surfaces de réponses des figures 3.21 et 3.22 ne doivent être utilisées que de façon qualitative comme nous l'avons fait.

Pour chacune des compositions synthétisées, deux lots ont été utilisés. Les résultats quant à leur granulométrie sont montrés à la figure 3.23. Chaque point représente une moyenne des deux lots. Le graphique permet de rendre compte que les granulométries sont assez semblables. De façon plus précise, on voit que pour les diamètres plus grossiers, l'écart entre les alliages est plus faibles mais pour les diamètres plus fins, l'écart tend à s'accroître. De plus, les alliages C et D présentent des granulométries plutôt similaires et les autres alliages renferment en général plus de particules de diamètres supérieurs. Ceci démontre que même si l'agglomération mécanique a été développée pour l'alliage C, la technique a très bien fonctionné pour les autres alliages. Cette bonne agglomération est possiblement due au contenu plus élevé en aluminium (pour les alliages E, F et G). Quant aux alliages H et I, il est plus difficile de trouver une raison.

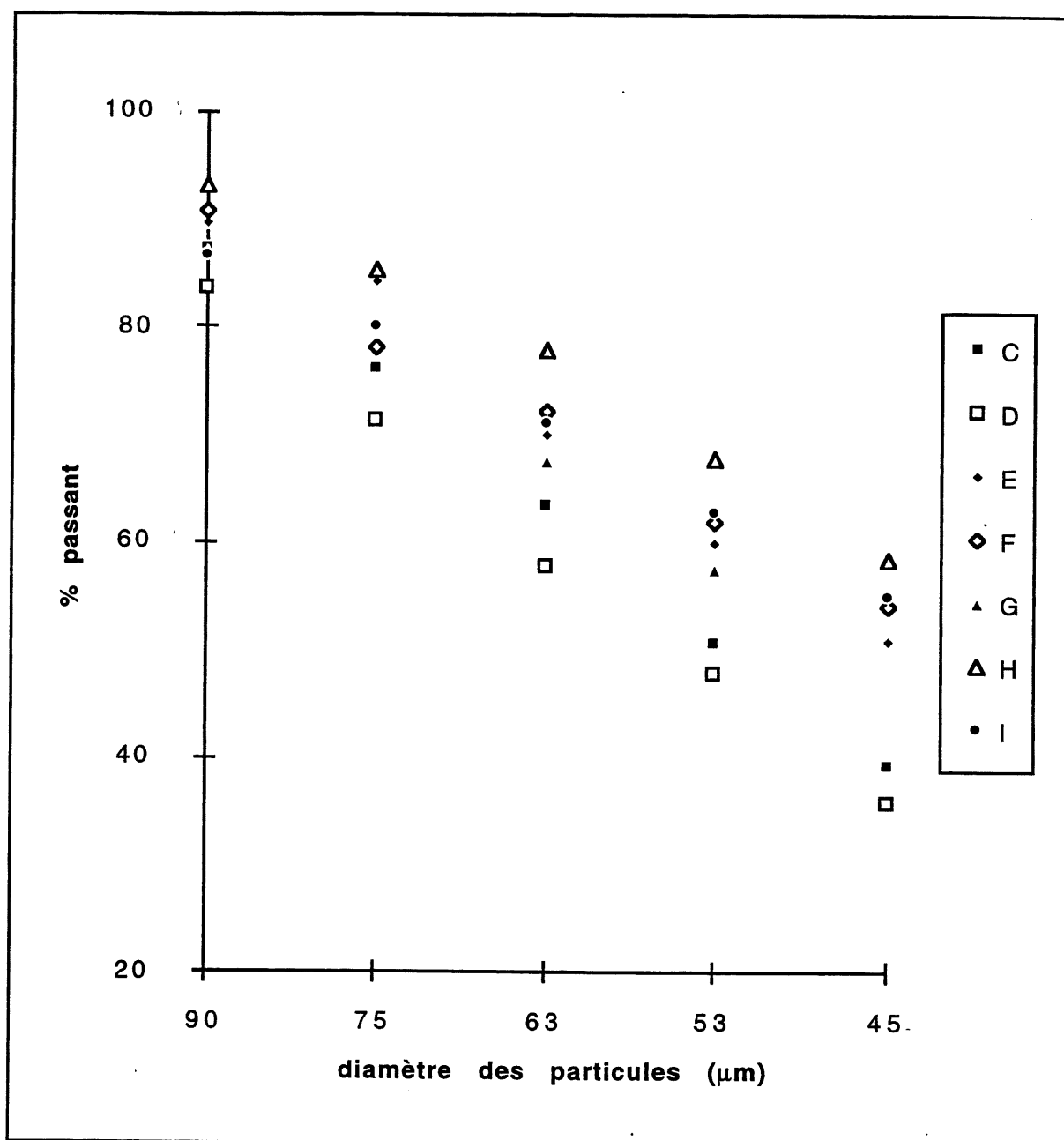


Figure 3.23: Granulométrie des alliages.

Quant à la morphologie des particules des différents alliages, diverses observations au microscope électronique à balayage ont permis de voir que tous les alliages produits présentaient des formes de particules semblables à celles produites pour l'alliage C et qu'aucune différence notable n'a été décelée.

3.5 Dépôt par plasma HF

La déposition par plasma HF a été utilisée pour fabriquer les dépôts Al-Ni-Mo. Cette partie explique cette technique en établissant d'abord ses avantages, pour ensuite décrire les résultats obtenus et terminer en expliquant les efforts faits pour fabriquer des dépôts de qualité.

3.5.1.Principe

Pour la déposition, on utilise l'installation et la torche comme il a été expliqué à la partie 3.3.2. Le substrat sur lequel on veut déposer est placé dans un réacteur semblable à celui présenté à la figure 3.24. L'atmosphère dans ce réacteur peut être inerte, réductrice ou oxydante. De plus, on peut opérer à différentes pressions qui sont généralement inférieures à la pression atmosphérique.

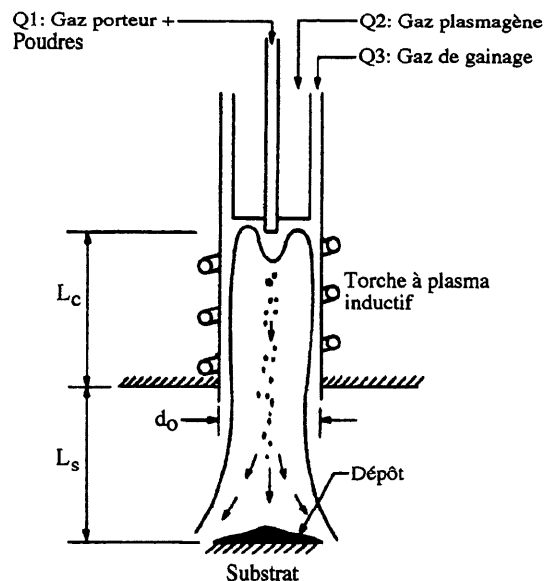


Figure 3.24: Vue schématique de la projection par plasma H.F.

[JUREWICZ et coll., 1985].

Puisque la torche est fixe, il faut que ce soit le substrat qui se déplace. Donc, on doit fixer au réacteur un système qui permet au substrat de se mouvoir dans les directions x et y . Quelquefois, pour des pièces de configurations particulières (par exemple un cylindre), le système de déplacement peut effectuer un mouvement rotationnel et ainsi on peut déposer la pièce sur toute sa surface extérieure.

La surface du substrat doit habituellement subir un traitement (par exemple le sablage) qui permet de créer une certaine rugosité afin d'améliorer l'adhérence du dépôt. La déposition par plasma HF est schématisée à la figure 3.24. Les particules sont alimentées axialement et sont fondues lorsqu'elles passent au niveau du plasma. Elles sont finalement projetées sur le substrat à des vitesses relativement faibles si on les comparent aux vitesses atteintes lors de la déposition par plasma DC. On voit à la figure 3.25 un schéma montrant l'impact de la particule sur le substrat. Le substrat étant à température beaucoup plus faible que la particule, celle-ci est solidifiée très rapidement. On peut à cet effet refroidir le substrat soit à l'air, soit à l'eau. Ce refroidissement permet une solidification plus rapide et possiblement une structure granulaire plus fine.

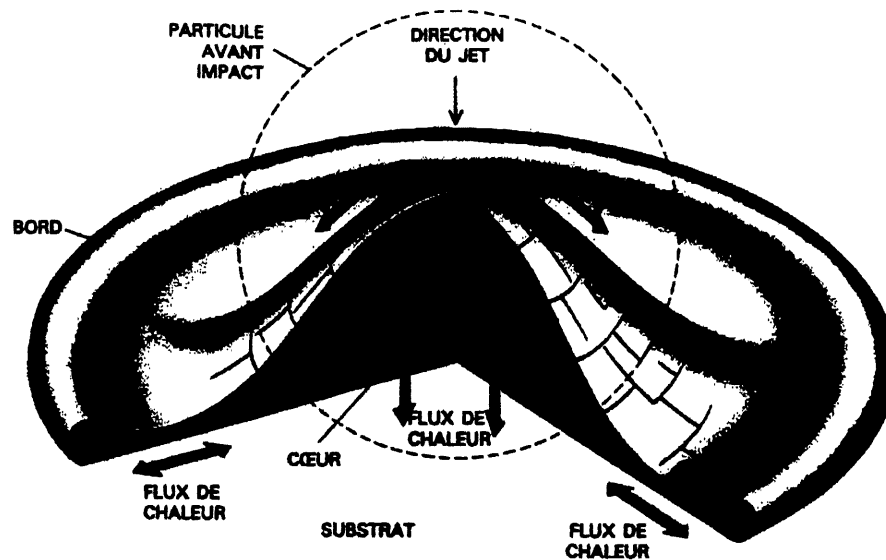


Figure 3.25: Écrasement d'une particule lors de la déposition [HERMAN, 1988].

À la figure 3.26, on peut voir un schéma montrant un dépôt produit par déposition par plasma. On y remarque le revêtement qui a pris forme sur la surface rugueuse du substrat. Le revêtement est constitué de plusieurs particules qui ont été projetées. On peut y voir des pores et aussi des inclusions d'oxydes. Les pores diminuent la densité du dépôt et on tente la plupart du temps de les minimiser. Quant aux oxydes, ils peuvent être défavorables si on recherche une certaine pureté au niveau du revêtement et ils peuvent être aussi à l'origine de contraintes résiduelles dues aux différences de retrait lors du refroidissement. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer la déposition sous atmosphère inerte.

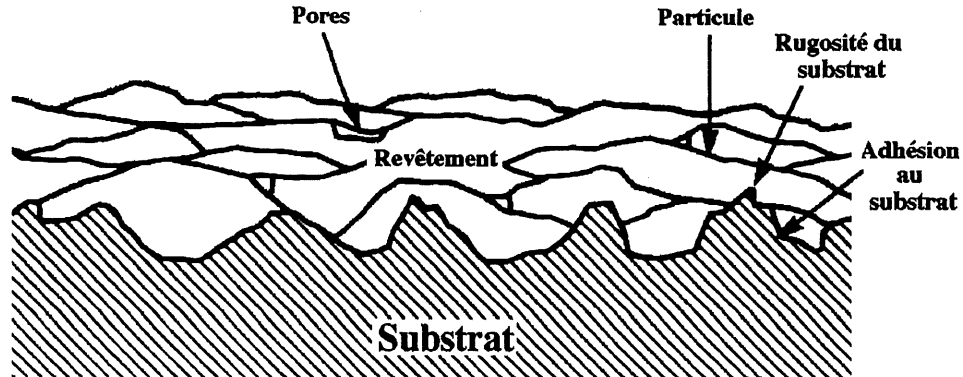


Figure 3.26: Schéma d'un revêtement projeté par plasma [Anonyme, 1992].

3.5.2 Montage expérimental et essais de déposition

Le montage expérimental utilise l'installation HF montrée à la figure 3.9. La puissance maximale du générateur est de 100 kW. Le substrat de nickel est refroidi à l'eau dans le but d'accélérer le refroidissement du dépôt. Ce refroidissement permet d'évacuer la chaleur créée par la formation des composés intermétalliques puisque ces réactions sont exothermiques. De plus, cela favorise la trempe de certaines phases qui sont plus stables à hautes températures et permet aussi d'obtenir une structure granulaire plus fine.

Pour trouver des paramètres de déposition qui font en sorte d'obtenir un dépôt Al-Ni-Mo contenant des composés intermétalliques, adhérant bien au substrat et possédant une bonne cohésion entre les particules formant le dépôt, nous avons utilisé les mêmes paramètres d'opération que lors de la synthèse. Il n'y a pas eu de dépôt parce que les poudres se solidifiaient avant d'atteindre le substrat en raison de

la trop grande pression dans la chambre. En gardant les mêmes paramètres mais en abaissant la pression de la chambre à 20 kPa, nous avons finalement réussi à produire des dépôts respectant les critères fixés auparavant tant avec la poudre synthétisée qu'agglomérée. Les essais de déposition doivent cependant être considérés comme des résultats préliminaires ouvrant la voie vers une optimisation des propriétés du dépôt.

TABLEAU 3.8: CONDITIONS D'OPÉRATIONS POUR LA DÉPOSITION.

Torche	TEKNA PL70
Gaz plasmagènes (STP) (l/min)	
Gainage	
Argon	100
Hydrogène	5
Central Argon	36
Porteur Argon	4
Puissance (kW)	25
Pression (kPa)	20
Taux d'alimentation (g/min)	20
Distance substrat-torche (mm)	250
Substrat	Nickel
Préparation de surface	"Grit blast"
Dimension du substrat (mm)	
Largeur	76,2
Longueur	76,2
Epaisseur	3,2

La composition des poudres projetées est celle de l'alliage C. Nous avons fait les dépôts en utilisant deux procédures. La première en prenant la poudre synthétisée et la seconde en prenant directement la poudre agglomérée comme indiqué à la figure 3.27. On sait que la poudre synthétisée est alliée et qu'elle renferme donc des composés intermétalliques. Il est donc normal qu'on puisse produire un dépôt allié. Par contre, la poudre agglomérée ne contient pas de composés intermétalliques mais on espère que la synthèse se produira en vol et qu'on obtiendra un dépôt allié. L'obtention d'un dépôt directement avec la poudre agglomérée ferait en sorte d'éviter l'étape de la synthèse.

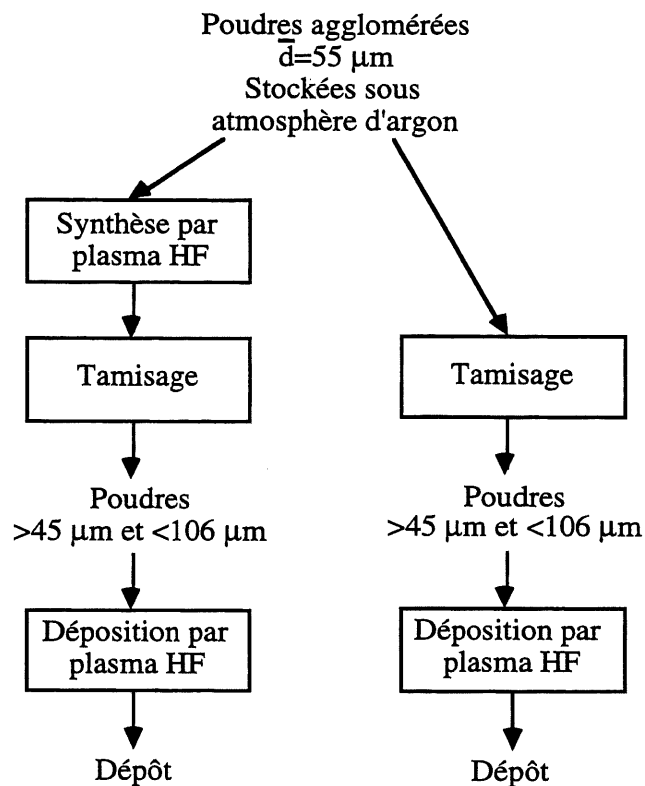


Figure 3.27: Provenance des poudres projetées.

3.5.3 Résultats

Les spectres de diffraction des rayons pour les deux types de dépôts sont montrés à la figure 3.28. On y voit clairement que la phase Mo_2NiAl_5 est présente mais semble être en plus grande quantité dans le dépôt fait avec la poudre synthétisée. Aussi, on remarque que dans les composés Ni-Al, le Ni_2Al_3 domine en quantité et que le NiAl_3 et le NiAl ne sont presque pas présents. Un autre fait important à mentionner est la faible quantité d'éléments purs (Al, Ni, Mo) dans le dépôt. Ainsi on peut considérer que les éléments sont présents sous forme de composés. Le cas de l'aluminium est à ce fait très intéressant. On a remarqué dans la poudre synthétisée qu'une quantité d'aluminium se trouvait sous forme élémentaire mais pas dans le dépôt. Donc, l'aluminium s'est allié et si on regarde le spectre attentivement, la phase surtout formée est le Ni_2Al_3 .

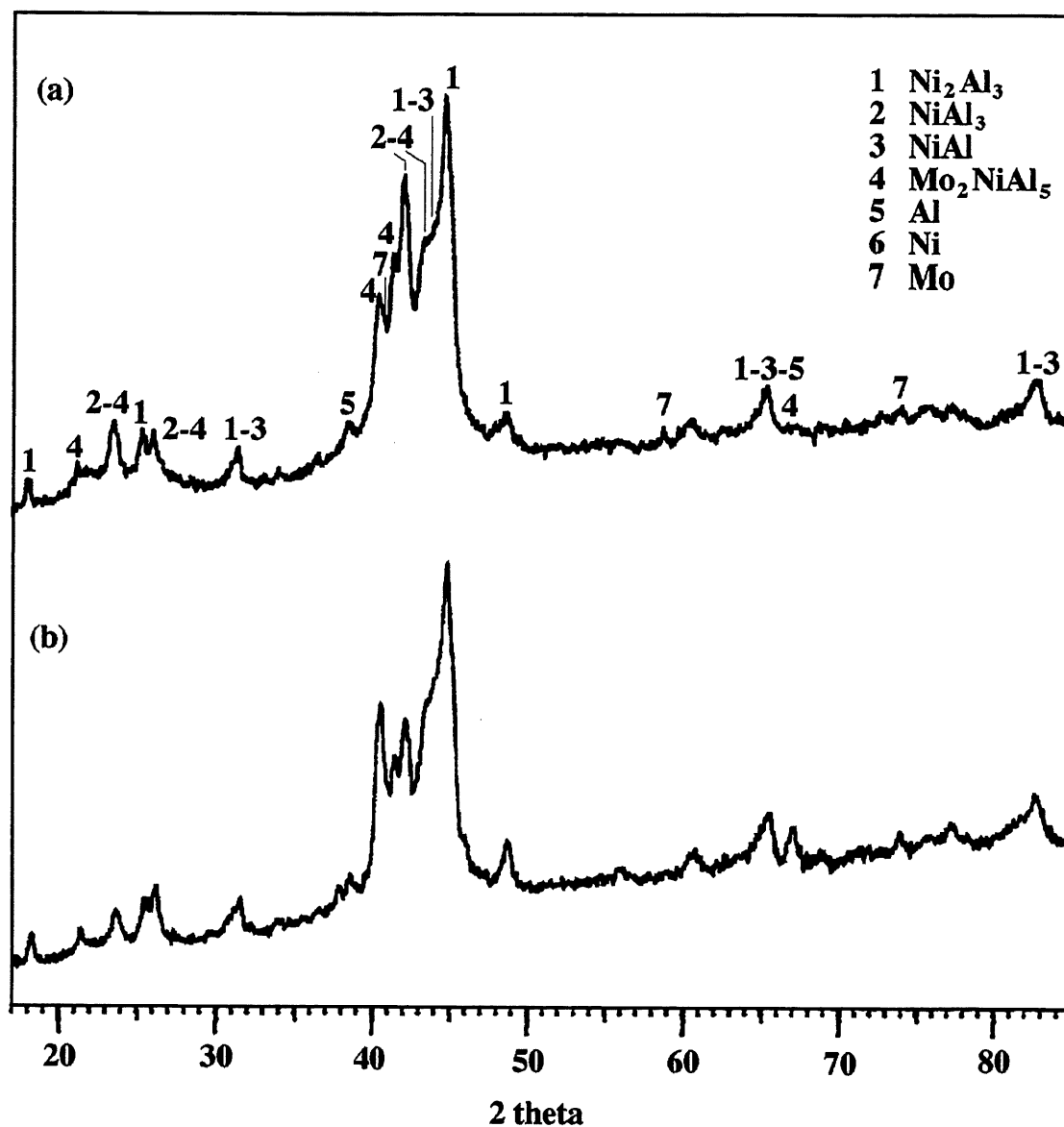


Figure 3.28: Spectres de diffraction-X pour les dépôts: (a) à partir de la poudre agglomérée et (b) à partir de la poudre agglomérée et synthétisée.

La morphologie des deux types de dépôts est présentée aux figures 3.29 et 3.30. Ces images permettent de constater que les deux revêtements présentent des différences notables. Tout d'abord, le dépôt fabriqué à partir de la poudre agglomérée présente une structure lamellaire où les particules se sont bien écrasées et aplaties pour former le dépôt, ce que le dépôt fabriqué à partir de la poudre synthétisée ne présente pas. Les deux dépôts montrent des porosités mais celui fait avec de la poudre synthétisée en renferme davantage et il est aussi possible de voir que plusieurs particules se sont effritées, probablement lors du polissage, signifiant ainsi que le dépôt est plus friable et fragile. Quant aux oxydes, le dépôt de la poudre synthétisée en contient plus qui sont d'ailleurs facilement visible à l'interface dépôt-substrat suggérant une adhérence plus faible.

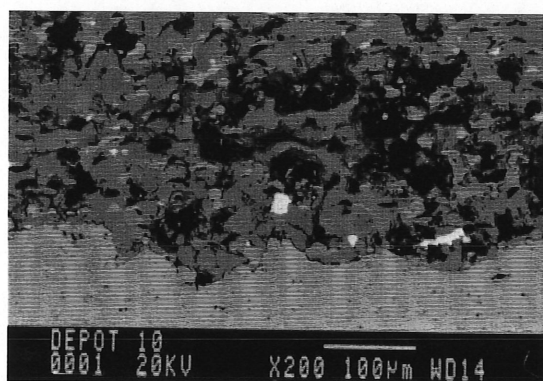


Figure 3.29: Morphologie du dépôt produit à partir de la poudre agglomérée.

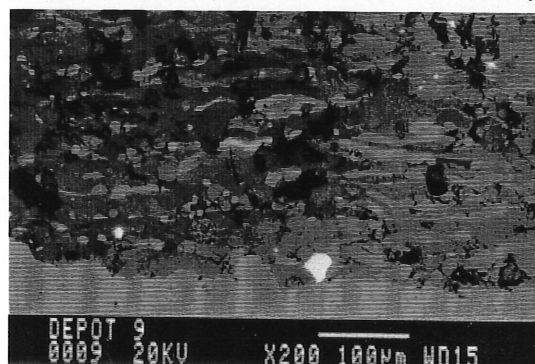


Figure 3.30: Morphologie du dépôt produit à partir de la poudre agglomérée et synthétisée.

Pour expliquer les différences entre les deux types de dépôts, on peut penser que dans le cas du dépôt fabriqué avec la poudre agglomérée, la formation des intermétalliques crée un surplus de chaleur et maintient les particules à une température élevée plus longtemps facilitant ainsi un dépôt de qualité. Dans le cas du dépôt produite avec les particules synthétisées, cette formation d'intermétalliques s'est produit lors de la synthèse. On peut donc supposer que pour former un dépôt d'aussi bonne qualité avec la poudre synthétisée il faudrait augmenter la quantité de chaleur transférée aux particules ou bien diminuer la distance torche-substrat.

Cependant, on peut dire que les deux dépôts contiennent les phases désirées: Ni_2Al_3 et Mo_2NiAl_5 . De plus, l'aluminium qui restait sous forme élémentaire dans la poudre synthétisée se retrouve alliée dans le dépôt et surtout de façon préférentielle sous la forme Ni_2Al_3 .

En général, il est possible d'avancer que les résultats préliminaires de la déposition de poudres Al-Ni-Mo par plasma H.F. sont très encourageants. De plus, il semble que l'étape de la synthèse puisse être évité et qu'il est donc possible d'utiliser directement la poudre agglomérée pour obtenir des revêtements de bonne qualité contenant les composés intermétalliques désirés. Ceci ouvre ainsi une porte nouvelle en supprimant une étape du procédé de fabrication des dépôts mais demande par contre de stocker les poudres agglomérées sous atmosphère inerte. Ce qui était évité en synthétisant la poudre.

CONCLUSION

Ce travail de maîtrise s'inscrit dans un projet de recherche visant à améliorer le rendement de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. Plus particulièrement, des améliorations ont été apportées quant à la composition du revêtement de la cathode. Le matériau à étudier a été justifié et un plan expérimental a été tracé. Tout d'abord, nous avons développé une technique de fabrication de poudres alliées en utilisant la technique de l'agglomération mécanique suivi de la synthèse par plasma H.F. Cette technique permet de fabriquer une petite quantité de poudre en changeant sans problème la composition de la poudre produite. C'est donc une méthode utilisable à l'échelle de laboratoire et possédant une grande flexibilité. Cette façon de faire a démontré non seulement sa flexibilité mais aussi sa robustesse pour produire une poudre alliée de bonne qualité et surtout de composition homogène par rapport à la granulométrie. De plus, la poudre alliée produite contenait les deux composés intermétalliques souhaités et qui furent identifiés au chapitre 2: Ni_2Al_3 et Mo_2NiAl_5 .

En second lieu, ce travail a bien démontré qu'il est possible d'utiliser la poudre alliée fabriquée pour obtenir des revêtements en utilisant la technique de déposition par plasma H.F. Des dépôts de qualité contenant presque en totalité des composés intermétalliques ont été fabriqués en utilisant non seulement la poudre agglomérée et synthétisée mais aussi en utilisant directement la poudre agglomérée. On a donc démontré que la synthèse, lors de ce type de dépôt, se produit en vol et que la poudre agglomérée est donc premièrement fondu et qu'ensuite il y a synthèse d'intermétalliques avant l'impact de la particule produisant le revêtement. Les intermétalliques que l'on retrouve dans les dépôts sont principalement ceux souhaités et identifiés dans le paragraphe précédent. De plus, les poudres synthétisées

contenaient une quantité assez importante d'éléments purs mais les dépôts en contiennent très peu. Ceci nous laisse supposer que la synthèse s'est non seulement produite en vol mais qu'elle s'est poursuivie au niveau du dépôt. De plus, cette synthèse au niveau du dépôt a favorisé la production de Ni_2Al_3 , une des phases désirées. Bref, même si la déposition par plasma H.F. a été sommaire, les résultats obtenus sont très encourageants.

Aussi, nous avons optimisé la composition par la technique des surfaces de réponses qui nous a permis d'identifier l'alliage F comme étant l'alliage de la région considérée possédant la valeur surtension la plus faible pour la réaction de dégagement de l'hydrogène par l'électrolyse de l'eau. La surface de réponse tracée permet aussi de déduire d'autres recherches pour continuer d'améliorer cette surtension. Cependant, il faut garder en mémoire que nous avons optimisé seulement en tenant compte de la surtension et qu'il faudrait aussi prendre en considération la durée de vie de la cathode. La combinaison de l'optimisation de la surtension avec en plus une étude quant à la durée de vie permettrait de trouver très précisément la composition la plus appropriée pour la fabrication de revêtement de cathodes. On peut tout de même préciser que cette étude quant à l'optimisation de la surtension a permis de découvrir que la quantité d'aluminium que contient l'alliage peut être aussi grande que 85 at.%, ce qui est très intéressant puisque les compositions utilisées par d'autres chercheurs se sont toujours limitées à 75 at.% et moins.

Finalement, nous avons développé au cours de ce travail une technique de fabrication simple, flexible et robuste afin de produire des poudres alliées. Cette technique nous a permis de fabriquer sept alliages de compositions différentes et ainsi faciliter l'optimisation de la composition des revêtements de cathodes en accroissant

nos connaissances quant au système Al-Ni-Mo dont il existe peu d'informations à ce jour.

BIBLIOGRAPHIE

ASTM, Annual Book of ASTM Standards (1990)

Anonyme (1992) *Characterizing Thermal Spray Coatings*, Advanced Materials and Processes, n°5, p.23-27.

AUBRUN, P. (1995) tiré de Techniques de l'ingénieur, traité métallurgie.

ARUL RAJ, I., VASU, K.I. (1990) *Transition metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution - electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings*, J. Appl. Electrochemistry, vol.20, p. 32-38.

BAKKER, M.L., YOUNG, D.J., WAINWRIGHT, M.S. (1988) *Selective leaching of NiAl₃ and Ni₂Al₃ intermetallics to form Raney nickels*, J. Mat. Sci., vol. 23, p. 3921-3926.

BIRKENSTOCK, U., HOLM, R. REINFANDT, B., STORP, S. (1985) *Surface Analysis of Raney Catalysts*, J. Catal., vol. 93, p. 55-67.

BOULOS, M.I. (1992) *RF Induction Plasma Spraying: State-of-the-Art Review*, J. Therm. Spray Tech., vol. 1, n°1, p. 33-40.

BOULOS, M.I. (1985) *The inductively coupled R.F. (radio frequency) plasma*, Pure & Appl. Chem., vol. 57, n°9, p. 1321-1352.

CAPES, C.E. (1980) *Particle size enlargement*, Amsterdam, 1re édition, Elsevier Scientific Publishing Company, 192 p.

CHRASKA, P., DUBSKY, J., KOLMAN, B., ILAVSKY, J., FORMAN, J., (1992) *Study of Phase Changes in Plasma Sprayed Deposits*, J. Therm. Spray Tech., vol. 1, n°4, pp. 301-306.

CORNELL. J.A. (1990) *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*, 2e édition, New York, John Wiley and Sons Inc., 632 p.

DIVISEK, J., SCHMITZ, H., BALEJ, J. (1989) *Ni and Mo coatings as hydrogen cathode*, J. Appl. Electrochem., vol. 19, p. 519-530.

EID, H. (1987) *La chimie par le concret*, Outremont, 1^{re} édition, Lidec Inc., tome 2, 594 p.

GREGORY, D.P. (1973) *The Hydrogen Economy*, Scientific American, vol. 228, n°1, p. 13-21.

HAMAR-THIBAUT, S., MASSON, J. (1991) *Nickel divided catalysts in the NiMo system: correlation between parent alloy-catalyst*, J. Chim. Phys., vol. 88, p. 219-232.

HERMAN, H. (1988) *Les revêtements par projection plasma*, Pour la science, n°133, p. 48-54.

JAKSIC, M.M. (1987) *Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel valence-bond theory*, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 12, n°11, p. 727-752.

JAVET, P.A., LERCH, P., PLATTNER, E. (1992) *Introduction a la chimie pour ingénieurs*, Lausanne, 1^{re} édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, 453 p.

JUREWICZ, J., KACZMAREK, R., BOULOS, M.I. (1985) Radio frequency induction plasma deposition of metals and alloys under reduced pressure, ISPC-7, Eindhoven, juillet 1985, pp. 1131-1136.

KAYSER, A., BORCK, V., VON BRADKE, M., HENNE, R., KAYSSER, W.A., SCHILLER, G. (1992) *Raney-Nickel Cathodes from Al-Ni-Mo Precursor Alloys for Alkaline Water Electrolysis*, Z. Metallkd., vol. 83, p. 565-568.

KAYSER, A. (1991) *Der Einflub von Molybdän auf Raney-Nickel-Kathoden für die alkalische Wasserelektrolyse*, Diplomarbeit, Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart.

KLEIN, J.C., HERCULES, D.M. (1984) *Surface Analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Spectroscopy of Molybdenum-Doped Raney Nickel Catalysts*, Anal. Chem., vol. 56, p. 685-689.

KUMAR, K.S. (1990) *Ternary intermetallics in aluminium-refractory metal-X systems (X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)*, Int. Mat. Reviews, vol. 35, n°6, p. 293-327.

LODHI, M.A.K. (1987) *Hydrogen city*, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 12, n°11, p. 783-803.

LOHRBERG, K., KOHL, P. (1984) *Preparation and use of Raney-Ni activated cathodes for large scale hydrogen production*, Electrochimica Acta, vol. 29, n°11, p. 1557-1561.

MARKIV, V. Ya, BURNASHOVA, V.V., PRYAKHINA, L.I., MYASNIKOVA, K.P. (1969) *Phase equilibria in the Mo-Ni-Al system*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Russ. Met., vol. 5, p. 180-185.

MONTGOMERY, D.C. (1991) *Design and analysis of experiments*, New York, 3e édition, John Wiley and Sons, 649 p.

NASH, P., SINGLETON, M.F., MURRY, J.L. (1991) tiré de ASM Handbook, 10^e édition, vol. 3, section 2, p. 49.

RAMAN, A., SCHUBERT, K. (1965) *Über den Aufbau einiger zu TiAl₃ verwandter Legierungsreihen III. Untersuchungen in einigen T-Ni-Al und T-Cu-Al-Systemen*, Z. Metallkd., vol. 56, p. 99-104.

SCOTT, D.S., HAFELE, W. (1990) *The coming hydrogen age: preventing world climatic disruption*, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 15, n°10, p. 727-737.

SHILLER, G., HENNE, R., BORCK, V. (1995) *Vacuum Plasma Sparying of High-Performance Electrodes for Alkaline Water Electrolysis*, J. Therm. Spray Technology, vol. 4, n°2, p. 185-194.

TRASATTI, S. (1990) tiré de H. Wendt (éditeur), *Electrochemical Hydrogen Technologies*, Amsterdam, 1re édition, Elsevier Science Publishers B.V., p. 1-14.

TRASATTI, S. (1992) tiré de H. Gerischer et C.W. Tobias (éditeurs), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 2, 1re édition, Verlagsgesellschaft, Weinheim, p. 1-85.

VIRKAR, A.V., RAMAN, A. (1969) *Alloy Chemistry of δ (β -U)-Related Phases II. The Characteristics of δ and Other -Related Phases in Some Mo-NiX Systems*, Z. Metallkd., vol. 60, p. 594-600.

WENDT, H., PLZAK, V. (1990) tiré de H. Wendt (éditeur), *Electrochemical Hydrogen Technologies*, Amsterdam, 1re édition, Elsevier Science Publishers B.V., p.15-62.

WINTER, C.-J., KLAIB, H., NITSCH, J. (1990) *Hydrogen as an energy carrier: What is known? What do we need to learn?*, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 15, n°2, p. 79-91.

ANNEXE 1

TABLEAU A1.1: NUMÉRO DES CARTES JCPDS UTILISÉES

Composés	No carte JCPDS
Al	4-787
Ni	4-850
Mo	4-809
NiAl	2-1261
NiAl <u>2C</u>	29-19
Ni ₃ Al <u>I</u>	21-8
NiAl ₃	2-416
Ni ₃ Al <u>4C</u>	9-97
Ni ₂ Al ₃	14-648
AlMo ₃ <u>8C</u>	11-18
Al ₃ Mo	12-600
Al ₅ Mo <u>12H</u>	25-1132
Al ₈ Mo ₃ <u>22N</u>	29-50
Al ₅ Mo <u>12H</u>	29-51
Al ₁₂ Mo <u>26B</u>	29-52
Ni ₃ Mo <u>3O</u>	17-572
Ni ₄ Mo	3-1036

ANNEXE 2

TABLEAU A2.1: PROCÉDURE DE POLISSAGE UTILISÉE.

	Surface	Lubrifiant	Abrasif	Durée (min)	Force (lbs)	Vitesse (RPM)	Rotation
Applanissage de la surface	CARBIMET	Eau	600 grit	jusqu'à surface plane	5	110	Anti- horaire
Polissage	METLAP 10	-	30 um METADI	5	5	120	Horaire
	METLAP 4	-	9 um METADI	5	5	120	Anti- horaire
	TEXMET	METADI FLUID	1 um METADI II	10	10	240	Horaire

ANNEXE 3

Microanalyse par rayons-X de l'échantillon fritté dans le four à induction

Résultats des intensités totales des raies à partir desquelles la quantification est faite

Spectres des standards

TABLEAU A3.1: INTENSITÉ TOTALE DES RAIES DES STANDARDS.

Elément	Raie	Intensité totale
Al	Ka1	2527364
Ni	Ka1	1272788
Mo	La1	1312932

Spectres des échantillons à quantifier

TABLEAU A3.2: INTENSITÉ TOTALE DE LA PHASE FONCÉE.

Elément	Raie	Intensité totale
Al	Ka1	979931
Ni	Ka1	730491

TABLEAU A3.3: INTENSITÉ TOTALE DE LA PHASE PÂLE.

Elément	Raie	Intensité totale
Al	Ka1	1209325
Ni	Ka1	289010
Mo	La1	339569

TABLEAU A3.4: INTENSITÉ TOTALE DE LA PHASE MOYENNE.

Elément	Raie	Intensité totale
Al	Ka1	1003333
Ni	Ka1	64544
Mo	La1	642427

Calcul de la contribution de chacune des raies

Pour l'aluminium

$$I_{Ka1} / (I_{Ka1} + I_{Ka2}) = 0.6667$$

Pour le nickel

$$I_{Ka1} / (I_{Ka1} + I_{Ka2}) = 0.6615$$

Pour le molybdène

Région considérée: de 2.2 keV à 2.6 keV

$$I_{La1} / (I_{Lb1} + I_{Lb2} + I_{Lb3} + I_{Lb4} + I_{La1} + I_{La2}) = 0.5066$$

QUANTIFICATION DES ÉLÉMENTS DANS LES PHASES ANALYSÉES

Phase Foncée

TABLEAU A3.5: RAPPORTS D'INTENSITÉ.

Elément	Raie	Rapport d'intensité
Al	Ka1	0.26
Ni	Ka1	0.38

TABLEAU A3.6: RÉSULTATS DE LA QUANTIFICATION.

Elément	Raie	Correct. XPP	Correct. Fluo	Fraction poids	Atomique
Al	Ka1	1.99	1.00	51.14	73.28
Ni	Ka1	1.07	1.00	40.58	26.72
Total				91.72	100.00

Phase Pâle

TABLEAU A3.7: RAPPORTS D'INTENSITÉ.

Elément	Raie	Rapport d'intensité
Al	Ka1	0.26
Ni	Ka1	0.03
Mo	La1	0.25

TABLEAU A3.8: RÉSULTATS DE LA QUANTIFICATION.

Elément	Raie	Correct. XPP	Correct. Fluo	Fraction poids	Atomique
Al	Ka1	1.34	1.00	35.44	76.10
Ni	Ka1	1.03	1.00	3.44	3.40
Mo	La1	1.37	1.00	33.94	20.50
Total				72.82	100.00

Phase Intermédiaire

TABLEAU A3.9: RAPPORTS D'INTENSITÉ.

Elément	Raie	Rapport d'intensité
Al	Ka1	0.32
Ni	Ka1	0.15
Mo	La1	0.13

TABLEAU A3.10: RÉSULTATS DE LA QUANTIFICATION.

Elément	Raie	Correct. XPP	Correct. Fluo	Fraction poids	Atomique
Al	Ka1	1.52	1.00	48.39	78.94
Ni	Ka1	1.05	1.00	15.84	11.88
Mo	La1	1.53	1.00	20.00	9.18
Total				84.23	100.00

ANNEXE 4

TABLEAU A4.1: DONNÉES STATISTIQUES POUR LA SURTENSION.

Alliages	Pseudo-compositions			Valeur observée (mV)	Valeur prédite (mV)	Résidu	Déviaton	Déviaton régression
	x_1	x_2	x_3	y_u	\hat{y}_u	$(y_u - \hat{y}_u)$	$y_u - \bar{y}$	$\hat{y}_u - \bar{y}$
D	0	0	1	-39	-39	0	-3,91	-3,91
D	0	0	1	-39	-39	0	-3,91	-3,91
E	0,5	0	0,5	-38	-38,5	0,5	-2,91	-3,41
E	0,5	0	0,5	-39	-38,5	-0,5	-3,91	-3,41
F	1	0	0	-31	-32	1	4,09	3,09
F	1	0	0	-33	-32	-1	2,09	3,09
G	0,5	0,5	0	-36	-39	3	-0,91	-3,91
G	0,5	0,5	0	-42	-39	-3	-6,91	-3,91
H	0	1	0	-44	-42,5	-1,5	-8,91	-7,41
H	0	1	0	-41	-42,5	1,5	-5,91	-7,41
I	0	0,5	0,5	-43	-43	0	-7,91	-7,91

TABLEAU A4.2: ANALYSE DE VARIANCE POUR LA SURTENSION.

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrées	Carré moyen	Ratio F
Régression	5	275,82	55,16	11,03
Résidu	5	25	5	
Total	10	300,82		

ANNEXE 5

TABLEAU A5.1: INTENSITÉS ABSOLUES SANS BRUIT DE FOND DE PICS DE PHASES.

Alliage	Intensités absolues (sans bruit de fond)		
	Ni ₂ Al ₃	Mo ₂ NiAl ₅	Al
C	934	6381	4981
D	1788	4518	4141
E	945	4383	7992
E	1156	4237	7619
F	623	1930	13821
F	794	2117	13362
G	490	7074	6934
G	623	7004	7860
H	466	11799	3726
H	304	9813	4755
I	685	7362	4023
I	545	6926	4669

TABLEAU A5.2: RAPPORT D'INTENSITÉS DE PICS DE DIFFRACTION-X.

Alliage	Rapport d'intensités	
	Ni ₂ Al ₃ /Al	Mo ₂ NiAl ₅ /Al
C	0,19	1,28
D	0,43	1,09
E	0,12	0,55
E	0,15	0,56
F	0,05	0,14
F	0,06	0,16
G	0,07	1,02
G	0,08	0,89
H	0,13	3,17
H	0,06	2,06
I	0,17	1,83
I	0,12	1,48

Modèle Ni₂Al₃/Al:

$$\hat{y}(x) = 0,055x_1 + 0,095x_2 + 0,43x_3 + 5,55 \times 10^{-17}x_1x_2 - 0,43x_1x_3 - 0,47x_2x_3$$

Modèle Mo₂NiAl₅/Al:

$$\hat{y}(x) = 0,15x_1 + 2,615x_2 + 1,09x_3 - 1,71x_1x_2 - 0,26x_1x_3 - 0,79x_2x_3$$

TABLEAU A5.3: ANALYSE DE VARIANCE: $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}$.

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrées	Carré moyen	Ratio F
Régression	5	0,1102	0,0220	25,94
Résidu	5	0,0043	0,00085	
Total	10	0,1145		

TABLEAU A5.4: ANALYSE DE VARIANCE: $\text{Mo}_2\text{NiAl}_5/\text{Al}$.

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrées	Carré moyen	Ratio F
Régression	5	7,582	1,516	11,05
Résidu	5	0,686	0,137	
Total	10	8,268		